

**KOMPLEKS HİDRİT NANOPARÇACIKLARIN SENTEZİ VE
HİDROJEN KİNEMATİĞİNİN ARAŞTIRILMASI**

**SYNTHESIS OF THE COMPLEX HYDRIDE
NANOPARTICLES AND INVESTIGATION OF THEIR
HYDROGEN KINEMATICS**

SERKAN AKANSEL

Hacettepe Üniversitesi

Lisansüstü Eğitim – Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin
NANOTEKNOLOJİ VE NANOTIP Anabilim Dalı İçin Öngördüğü

YÜKSEK LİSANS TEZİ

olarak hazırlanmıştır.

2012

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğü'ne,

Bu çalışma jürimiz tarafından **NANOTEKNOLOJİ VE NANOTIP ANABİLİM DALI**
'nda YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Başkan :.....
Prof. Dr. Semra İDE

Üye (Danışman) :.....
Doç. Dr. Şadan ÖZCAN

Üye :.....
Prof. Dr. İsmail Hakkı BOYACI

Üye :.....
Doç. Dr. Hüseyin SARI

Üye :.....
Doç. Dr. Abdullah CEYLAN

ONAY

Bu tez Hacettepe Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliği'nin ilgili maddeleri uyarınca yukarıdaki jüri üyeleri tarafından/...../..... tarihinde uygun görülmüş ve Enstitü Yönetim Kurulunca/...../..... tarihinde kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Fatma SEVİN DÜZ
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

KOMPLEKS HİDRİT NANOPARÇACIKLARIN SENTEZİ VE HİDROJEN KİNEMATİĞİNİN ARAŞTIRILMASI

Serkan Akansel

ÖZ

Günümüzde, teknolojinin oldukça hızlı bir şekilde ilerlemesiyle birlikte, enerjiye olan ihtiyaç da hızla artmaktadır. Buna karşın, yaygın enerji kaynağı olarak kullanılan fosil yakıtlar hem hızla tükenmekte, hem de çevreye zarar vermektedir. Dolayısıyla, artık temiz ve tükenmez enerji kaynakları bulunması gerekmektedir.

Gelecekte enerji ihtiyacımızı karşılayabileceği düşünülen kaynaklar arasında, hidrojen, sahip olduğu ideal bir enerji kaynağında bulunması gereken özellikler ile ön plana çıkmaktadır. Fakat hidrojenin enerji kaynağı olarak kullanılabilmesi için depolanması gerekmektedir. Enerji kaynağı olarak kullanılacak miktarlarda ve güvenli bir şekilde depolanabilmesi ise ancak katı fazda depolanması ile mümkündür.

Hidrojenin katı fazda depolanma yöntemlerinden bir tanesi, hidrojen atomlarının katı malzeme ile kimyasal bağlar oluşturarak hidrit yapıda depolanmasıdır. Katı fazda hidrojen depolayan bir malzemenin, pratik uygulamalarda kullanılabilmesi için, hidrojen depolama kapasitesinin ağırlıkça %5,5 olması ve çalışma sıcaklığının 85 °C'yi geçmemesi gerekmektedir (USDOE, 2009). Hidrojenin hidrit yapılarda depolanabilmesi için üzerinde çalışılan pek çok malzeme bulunmaktadır. Fakat bu malzemelerden hiç biri henüz hidrojenin enerji kaynağı olarak kullanılabilmesini sağlayacak performansa ulaşamamıştır. Son yıllarda üzerinde çalışılan ve diğerlerine oranla daha iyi depolama özelliklerine sahip olan malzemelerden bir tanesi de $\text{LiNH}_2/\text{MgH}_2$ karışımıdır. Bugüne kadar yapılan çalışmalarda kapasite olarak ağırlıkça %5,5'ten daha yüksek oranlarda hidrojen depolayan malzemeler bulunmaktadır. Fakat bu malzemelerin depoladıkları hidrojenin tamamını salabilmeleri için 300 °C üzerindeki sıcaklıklara çıkılması gerekmektedir. Buna karşılık oda sıcaklığında da hidrojen salabilen hidrit yapılar vardır. Fakat bu yapıların depolama kapasiteleri ağırlıkça %5,5'in altındadır. Buna göre ağırlıkça %5,6 depolama kapasitesine sahip olması ve depoladığı hidrojeni 200 °C civarındaki sıcaklıklarda salabilmesi nedeniyle, $\text{LiNH}_2/\text{MgH}_2$ karışımı diğer depolama malzemelerine göre daha avantajlı bir malzemedir.

Yapılan çalışma kapsamında $\text{LiNH}_2/\text{MgH}_2$ karışımına farklı katalizörler eklenerek, bu katalizörlerin, örneklerin hidrojen depolama performansı üzerindeki etkileri araştırıldı. Malzeme hazırlama tekniği olarak mekanik öğütme yöntemi kullanılmıştır. Mekanik öğütme sonrası örneklerin nitel yapı analizleri x-ışınları toz kırınımı (XRD) ve Fourier dönüşümlü kızılötesi (FTIR) spektrometresi ölçümleri ile yapıldı. Örneklerin termodinamik özelliklerinin analizleri için diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) ve termogravimetrik analiz (TGA) ölçüm sistemleri kullanıldı. Kinetik ölçümler ise hacimsel ölçüm yapan Sievert sistemi ile gerçekleştirildi. Çalışmanın ilk kısmında $\text{LiNH}_2/\text{MgH}_2$ karışımı farklı öğütme parametreleri ile öğütüldü ve öğütme işleminden sonra, öğütülen karışımın FTIR ölçümleri karşılaştırılarak ideal öğütme parametreleri belirlendi. Daha sonra, 2/1,1 sitokiyometrik oranında karıştırılan $\text{LiNH}_2/\text{MgH}_2$ karışımına katalizör olarak ağırlıkça %5 $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$ eklenerek öğütüldü ve aynı öğütme koşulları ile katalizörsüz olarak öğütülen karışıma göre 16 °C daha düşük sıcaklıkta hidrojen salım reaksiyonunu gerçekleştirdiği gözlemlendi. Bununla beraber yapılan kinetik ölçümlerde katkılı örneğin, hem 1 bar hidrojen basıncı altında ve 180 °C sıcaklıktaki hidrojen salma reaksiyonunu hem de 30 bar hidrojen basıncı altında ve 150 °C sıcaklıktaki hidrojen soğurma reaksiyonunu, katkısız örneğe göre daha hızlı gerçekleştirdiği gözlemlendi. Katalizör katkılı örnek reaksiyon sonunda saldığı hidrojen miktarının %90'ını reaksiyonun ilk 45 dakikasında salmıştır. Katalizörsüz örnek ise, 45 dakika içinde, reaksiyon sonunda salmış olduğu hidrojenin sadece %65'ini salabildiği gözlemlendi. Soğurma reaksiyonlarında ise, katalizör katkılı malzeme, reaksiyonun sonunda soğurduğu hidrojenin %90'ını 4,3 saatte soğurduğu gözlemlendi. Katkısız malzeme ise 4,3 saatlik sürede, reaksiyon sonunda soğurmuş olduğu hidrojenin sadece %50'sini soğurabildiği belirlendi. Hacimsel yöntemle yapılan kinetik ölçümler esnasında katalizör katkılı malzemenin 180 °C sıcaklıkta ve 1 bar hidrojen basıncı altında ağırlıkça %3,45 hidrojen saldığı belirlendi. Bu değer katkısız malzemedeki %3,10'da kalmıştır. Katkılı malzemenin 30 bar hidrojen basıncı altında ve 150 °C sıcaklıkta hidrojen soğurma kapasitesi ağırlıkça %2,72 olarak ölçülürken, katkısız malzemedeki bu değer %1 olduğu belirlendi. $\text{LiNH}_2/\text{MgH}_2$ karışımının hidrojen depolama kapasitesi teorik olarak ağırlıkça %5,6'dır. Yapılan ölçümlerde örnekler bu seviyede hidrojen soğurumu ya da salımı gerçekleştiremedi. Fakat katkılı malzemenin hem hidrojen soğurma hem de hidrojen salma kapasitesinin katkısız malzemedeki daha iyi olduğu belirlendi. Bununla beraber katkılı malzeme ardışık olarak hidrojen soğurma ve salma reaksiyonlarını tekrarladığında hidrojen soğurma

ve salma kapasitesi artarken reaksiyon kinetiğinin yavaşladığı gözlemlendi. Yine çalışma kapsamında $\text{LiNH}_2/\text{MgH}_2$ karışımına katalizör olarak CaH_2 'de eklendi fakat yapılan ölçümler sonucunda malzemenin performansında önemli bir değişim gözlemlenmedi. Hazırlanan örneklerin hem mekanik öğütme sonrası, hem de hidrojen soğurma ve salma reaksiyonları sonrasında, FTIR ve XRD ölçümleri ile yapısal değişiklikleri incelendi. Karışımda oluşan fazların, bu malzemelerin literatürde belirtilen reaksiyon ilerleyiş mekanizmaları ile uyum içinde olduğu belirlendi.

Anahtar Kelimeler: Hidrit, amit, hidrojen depolama, nanoteknoloji

Danışman: Prof.Dr. Şadan Özcan, Hacettepe Üniversitesi, Nanoteknoloji ve Nanotıp Anabilim Dalı

SYNTHESIS OF THE COMPLEX HYDRIDE NANOPARTICLES AND INVESTIGATION OF THEIR HYDROGEN KINEMATICS

Serkan Akansel

ABSTRACT

Today, also in conjunction with the advancements in technology, demand for energy is rapidly increasing. Fossil fuels are the most commonly used energy sources. However, we are running out of fossil fuel sources and fossil fuels have hazardous effects on nature, as well. Therefore, clean and renewable energy sources must be discovered.

Hydrogen is a possible candidate that would fulfill our requirements in terms of energy. However, hydrogen must be stored to make it possible to use as an energy source. Storing hydrogen in solid state is the best way to store it in a safe way and with high capacity.

Hydrogen can be stored in solid state as hydride structures. Hydride is a chemical compound, formed by hydrogen that bind chemically to the atoms of storage material. Solid state hydrogen storage materials must have a capacity of wt 5.5% and they must work at temperatures less than 85 °C (USDOE, 2009). There is a wide range of materials that scientists research for solid state hydrogen storage. However, none of these materials have displayed a satisfying performance up to now. So it's still not possible to use hydrogen as an energy source for daily applications. $\text{LiNH}_2/\text{MgH}_2$ mixture is an attractive material in the last years with it's better storage performance compared to other materials. Researches show that there are materials with storage capacity more than wt 5.5%, but these materials must be heated up to temperatures more than 300 °C in order to desorb all of the stored hydroge. On the other hand, there are hydrides that desorb hydrogen at room temperatures, but their storage capacities are less than wt 5,5%. So, $\text{LiNH}_2/\text{MgH}_2$ mixture is a favorable material with it's wt 5.6% storage capacity and hydrogen desorption temperature about 200 °C.

In this study, different catalysts are added to the $\text{LiNH}_2/\text{MgH}_2$ mixture and the effects of these catalysts on the hydrogen storage properties of the samples are investigated. Samples were synthesized via ball milling technique. Structural

analysis of the samples were made by utilizing x-ray powder diffraction (XRD) and Fourier transform infrared (FTIR) methods. For thermodynamic analysis, differential scanning calorimetry (DSC) and thermogravimetric analysis (TGA) methods were used. Kinetic analysis were conducted with a volumetric Sievert's type apparatus. In the first part of the study, $\text{LiNH}_2/\text{MgH}_2$ mixture is milled with different milling parameters and according to the FTIR measurements of the milled samples, ideal milling parameters were determined. Then $\text{LiNH}_2/\text{MgH}_2$ were mixed with a stoichiometric ratio of 2/1.1 and wt 5% $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$ was added to mixture. This mixture was milled with ideal milling parameters. Beside this, the same mixture was milled with same parameters without adding any catalyst. When we compare the samples with and without catalyst, we have observed that the sample milled with catalyst desorbs hydrogen at a temperature about 16 °C lower than the sample without catalyst. Kinetic measurements were also performed for the samples. Measurements for hydrogen desorption were conducted at 180 °C under 1 bar hydrogen pressure and for hydrogen absorption, measurements were conducted at 150 °C and under 30 bar hydrogen pressure. After kinetic measurements, it was observed that, under same conditions, sample doped with catalyst manifest faster both hydrogen absorption and desorption than the undoped sample. Doped sample desorbed 90% of its total desorbed hydrogen in 45 minutes. However, undoped sample desorbed only 65% of its total desorbed hydrogen in 45 minutes. Regarding absorption, doped sample absorbed 90% of its total absorbed hydrogen in 4.3 hours. On the other hand, undoped sample absorbed only 50% of it's total absorbed amount of hydrogen in 4.3 hours. After kinetic measurements, it was determined that doped sample desorbed wt 3.45% hydrogen at 180 °C under 1 bar pressure. Undoped sample desorbed only wt 3.10% hydrogen under same conditions. Doped sample absorbed wt 2.72% hydrogen at 150 °C, under 30 bar hydrogen pressure. Undoped sample absorbed only wt 1% hydrogen under same conditions. Theoretical hydrogen storage capacity of the $\text{LiNH}_2/\text{MgH}_2$ mixture is wt 5.6%. However both doped and undoped samples couldn't absorb or desorb hydrogen in this amount. Moreover, it was observed that doped sample could absorb and desorb hydrogen with higher capacities than undoped sample. In addition, after recycling both hydrogen absorption and desorption capacity of the doped sample increased. On the other hand, sorption kinetics of the doped sample slowed down after recycling. During

this study, CaH_2 was also added to $\text{LiNH}_2/\text{MgH}_2$ mixture as another catalyst, but this catalyst didn't drastically effect the performance of the samples. Structural analysis of the samples after milling, desorption and absorption of hydrogen were made by XRD and FTIR measurements. According to these measurements, it was determined that the phases in the mixture were consistent with those provided in the literature.

Keywords: Hydride, amide, hydrogen storage, nanotechnology

Advisor: Prof.Dr.Şadan Özcan, Hacettepe University, Nanotechnology and Nanomedicine Division

TEŞEKKÜR

Çalışmalarım boyunca beni yönlendiren, birikimlerini benimle paylaşan ve bana her zaman destek olan hocam Prof.Dr. Şadan Özcan'a,

Çalışmanın ne yönde ilerleyeceğine karar vermemde bana yardımcı olan ve laboratuvarının olanaklarından faydalanmamı sağlayan Dr. Maximilian Fichtner'e, ayrıca bilgi ve tecrübelerini benimle paylaşan Dr.Jianjiang Hu ve Ulrich Ulmer'e,

Çalışmalarım esnasında her zaman yanımda olan, beni destekleyen ve bıkmadan usanmadan her ihtiyacım olduğunda yardımına koşan arkadaşlarım Telem Şimşek ve Burak Kaynar'a,

SNTG laboratuvarındaki hocalarım Prof.Dr.Tezer Fırat ve Doç.Dr.Abdullah Ceylan'a ve laboratuvarında çalışan bütün arkadaşlarıma,

Benden manevi desteklerini esirgemeyen hocalarım, Yrd.Doç.Dr.Özlem Duyar Coşkun ve Oya Ergeneci'ye,

Yüksek lisans eğitimim boyunca aynı laboratuvarı paylaştığımız arkadaşlarım Gizem Durak ve Özgür Karcı'ya,

Çalışmalarım süresince, bana her ihtiyacım olduğunda zaman ayıran ve istediğim ölçümleri gerçekleştiren arkadaşlarım Enver Kahveci ve Adem Saraç'a,

Hayatım boyunca beni destekleyen, kollayan, hedeflerime ulaşabilmem için bana her türlü imkanı sağlayan ve beni çok seven, çok şey borçlu olduğum aileme,

çok teşekkür ederim...

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

Sayfa

ÖZ	i
ABSTRACT	iv
TEŞEKKÜR.....	vii
İÇİNDEKİLER DİZİNİ	viii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xi
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xiv
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xv
1 GİRİŞ.....	1
2 KURAMSAL BİLGİLER.....	5
2.1 Enerjinin Önemi	5
2.2 Enerji Kaynakları.....	7
2.3 Hidrojenin Tarihi.....	9
2.4 Neden Hidrojen?	10
2.5 Yakıt Hücreleri	12
2.5.1 Yakıt hücresinin çalışma prensipleri.....	13
2.5.2 Yakıt hücresi türleri	14
2.6 Nanoteknoloji	15
2.6.1 Tarihsel gelişimi	15
2.6.2 Nanoteknolojinin temelleri.....	16
2.6.3 Nanomalzeme hazırlama teknikleri	17
2.6.4 Nanoteknoloji ve enerji.....	18
2.6.4.1 Nanoteknoloji ve hidrojen enerjisi	20
2.7 Hidrojen Depolama Yöntemleri	21
2.7.1 Gaz fazda depolama.....	21
2.7.2 Sıvı fazda depolama	22

2.7.3 Katı fazda depolama.....	22
2.8 Katılarda Fiziksel Depolama	23
2.9 Katılarda Kimyasal Depolama.....	25
2.10 Hidrit Türleri	27
2.11 Hidrit Yapıların Özellikleri.....	29
2.12 Hidrit Yapıların Özelliklerinin Geliştirilmesi.....	34
2.13 Li-Mg-N-H Sistemleri.....	40
3 DENEYSEL.....	45
3.1 Malzeme Sentezleme	45
3.1.1 Mekanik öğütme yöntemi	45
3.1.1.1 Mekanik öğütme için önemli parametreler	46
3.2 Analiz Yöntemleri	48
3.2.1 X-ışını toz kırınımı	48
3.2.2 Fourier dönüşüm kızılötesi spektrometresi	50
3.2.3 Termogravimetrik analiz ve diferansiyel taramalı kalorimetre	51
3.2.4 Sievert sistemi.....	52
3.2.4.1 Sistemin yapısal özellikleri ve ölçüm	53
3.3 Örneklerin Hazırlanması	58
3.3.1 Mekanik öğütme yöntemiyle örneklerin hazırlanması	58
3.4 Deneysel Sonuçlar.....	61
3.4.1 Örneklerin ideal öğütme parametrelerinin belirlenmesi	61
3.4.2 Farklı katalizörlerin ve stokiometrik oranların malzemenin termodinamik özelliklerine etkisi	63
3.4.3 Hidrojen soğurma ve salma reaksiyonlarının örneklerin yapısal özelliklerine etkisi	66
3.4.4 Katalizör katkısının malzemenin kinetik özellikleri üzerindeki etkisi	72
4 SONUÇLAR VE TARTIŞMA	83
KAYNAKLAR DİZİNİ	92

ÖZGEÇMİŞ.....	97
---------------	----

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 1.1. Farklı yöntemlerle depolanan hidrojenin 1 litre hacimdeki ağırlığının karşılaştırılması (Uçar, 2007)	2
Şekil 2. 1. Dünyadaki enerji tüketim miktarının yıllara göre değişimi (Züttel, 2004) 6	
Şekil 2.2. Elektrğin farklı yollarla üretilmesi.....	13
Şekil 2.3. Polimer Elektrolit Membran (PEM) yakıt hücresinin çalışma prensibi (USDOE, 2010)	14
Şekil 2.4. Soğurucu malzemeye hidrojen bağlanması sürecinin Lennard-Jones potansiyel eğrisi: 1)Aktifleşmiş ve aktifleşmemiş fiziksel soğurulma süreci. 2)Atomik yapıya ayrışma ve yüzeyde kimyasal soğurulma süreci.3)Yüzeyin altına geçiş ve 4)difüzyon süreci(Berube et al., 2007).....	26
Şekil 2.5. α ve β fazının oluşumu (Berube et al., 2007).....	27
Şekil 2.6. Hidrojenin kimyasal olarak depolanması(absorpsiyon)(Ranjbar, 2010) 28	
Şekil 2.7.Basınç-Kompozisyon-Sıcaklık eğrisi ve Van't Hoff eğrisi(Wagemans, 2006)	31
Şekil 2.8. Hidrit fazın çekirdeklenmesini ve artışının gösteren kinetik eğri(Leon, 2008)	32
Şekil 2.9. Malzeme yüzeyinin tamamında gerçekleşen hidritlenme reaksiyonunun kinetik eğrisi(Leon, 2008)	33
Şekil 2.10. MgH ₂ nin aktivasyon enerjisinin parçacık boyutu ve katalizör etkisi ile değişimi (Niemann, 2008)	36
Şekil 2.11. Boyut değişiminin α ve β fazlarının oluşumu üzerinde etkisi. Büyük parçacıklarda β fazı çekirdeklenirken hidrojen atomlarının yapının iç kısmına ulaşmasını engelliyor. Küçük parçacıklarda ise çekirdeklenen β fazı ile α fazı birbirlerine yakın miktarlarda olduğu için bu olay gerçekleşmiyor. Aynı durum hidrojen salma reaksiyonlarında da gözleniyor. Küçük parçacıklarda hidrojen atomu yüzeye daha kolay ulaşıyor (Asakuma et al., 2003)	38
Şekil 2.12 Mg(NH ₂) ₂ /LiH karışımının hidrojen salma mekanizması(Xiong et al., 2005)	42
Şekil 2.13. Amit ve hidrit yapılar arasındaki katı hal reaksiyonunun şematik gösterimi(Chen et al., 2006)	42
Şekil 3.1. Gezegenel öğütücünün hareketi (Varin et al., 2009).....	48
Şekil 3.2 Bragg yasasının şematik gösterimi (Durak, 2010)	49

Şekil 3.3. XRD ölçümü için örnek tutucuya yerleştirilmiş toz örnek	50
Şekil 3.4. Sievert sistemi (Escobar, 2007)	54
Şekil 3.5. Hy-Energy PCTPro-2000 Sievert sistemi ve kontrol yazılımı	57
Şekil 3.6. Retsch PM 100 gezegensel öğütücü	59
Şekil 3.7 Havanın kapağını sıkıştırmak için yaptırılan kelepçeler	59
Şekil 3.8. Kelepçelerle sıkıştırılmış havan kapağı	60
Şekil 3.9. Innovative Technology firması tarafından üretilen eldivenli kutu sistemi	60
Şekil 3.10. KS1, KS2, KS3, KS4 isimli örneklerin FTIR ölçümlerinin karşılaştırılması	62
Şekil 3.11. Farklı sitokiyometrik oranlarla ve farklı katalizörlerle hazırlanan malzemelerin DSC ölçümleri	65
Şekil 3.12. Farklı sitokiyometrik oranlarla ve farklı katalizörlerle hazırlanan malzemelerin TGA ölçümleri	65
Şekil 3.13. KS9 isimli örneğin 5 hidrojen salma ve soğurma reaksiyonu gerçekleştirdikten sonraki DSC ölçümü.....	66
Şekil 3.14. 2LiNH ₂ /1,1MgH ₂ sitokiyometrik oranında karıştırılan Ca(BH ₄) ₂ katkı malzemenin öğütme işleminden, hidrojen soğurma ve hidrojen salma reaksiyonlarından sonraki FTIR desenleri.	67
Şekil 3.15. 2LiNH ₂ /1,1MgH ₂ sitokiyometrik oranında karıştırılan Ca(BH ₄) ₂ katkı malzemenin 500 ml hacimli havadaki öğütme işleminden, hidrojen soğurma ve hidrojen salma reaksiyonlarından sonraki FTIR desenleri.	68
Şekil 3.16. KS10 isimli örneğin öğütme işleminden sonra yapılan XRD ölçümü... ..	70
Şekil 3.17. KS10 isimli örneğin hidrojen salma reaksiyonu gerçekleştirdikten sonraki XRD ölçümü.....	71
Şekil 3.18. KS10 isimli örneğin hidrojen soğurma reaksiyonu gerçekleştirdikten sonraki XRD ölçümü.....	72
Şekil 3.19 Katalizör katkılı KS10 isimli ve katalizör katkısız KS11 isimli örneğin hidrojen salma reaksiyonlarının kinetik ölçümü	73
Şekil 3.20. Katalizör katkılı KS10 isimli ve katalizör katkısız KS11 isimli örneğin hidrojen soğurma reaksiyonlarının kinetik ölçümü.....	74
Şekil 3.21. Katalizör katkılı KS10 isimli örneğin hidrojen salma reaksiyonunun beş çevrim boyunca kinetik ölçümü.....	75

Şekil 3.22. Katalizör katkılı KS10 isimli örneğin hidrojen soğurma reaksiyonunun beş çevrim boyunca kinetik ölçümü	76
Şekil 3.23. Katalizör katkılı KS10 isimli örneğin hidrojen salma reaksiyonunun teorik modeller ile karşılatırması	80
Şekil 3.24. Katalizör katkısız KS11 isimli örneğin hidrojen salma reaksiyonunun teorik modeller ile karşılatırması	80
Şekil 3.25. Katalizör katkılı KS10 isimli örneğin hidrojen soğurma reaksiyonunun teorik modeller ile karşılatırması	81
Şekil 3.26. Katalizör katkısız KS11 numaralı örneğin hidrojen soğurma reaksiyonunun teorik modeller ile karşılatırması.....	81

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa

Çizelge 2.1 Hidrojen ve diğer yakıtların bazı güvenlik değerleri (Kruse et al., 2002)	11
Çizelge 2.2. Yakıt hücreleri ve özellikleri(USDOE, 2010)	15
Çizelge 2.3 Bazı hidritlerin hidrojen depolama özellikleri (Jang, 2011).....	29
Çizelge 3.1. LiNH ₂ /MgH ₂ karışımının öğütülmesinde kullanılan farklı öğütme parametreleri	61
Çizelge 3.2. LiNH ₂ /MgH ₂ karışımı öğütülürken kullanılan katalizörler ve sitokiyometrik oranlar	64
Çizelge 3.3 Katı hal reaksiyon modelleri (Mao, 2011)	79

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

U.S.D.O.E	United States Department of Energy
PEM	Polimer Elektrolit Membran
PCT	Basınç-kompozisyon-sıcaklık
BPR	Top ağırlığının toz malzeme ağırlığına oranı
XRD	X-ışınları kırınımı
FTIR	Fourier dönüşümlü kızılötesi spektrometresi
TGA	Termogravimetrik analiz
DSC	Diferansiyel taramalı kalorimetre
JMA	Johnson-Mehl-Avrami

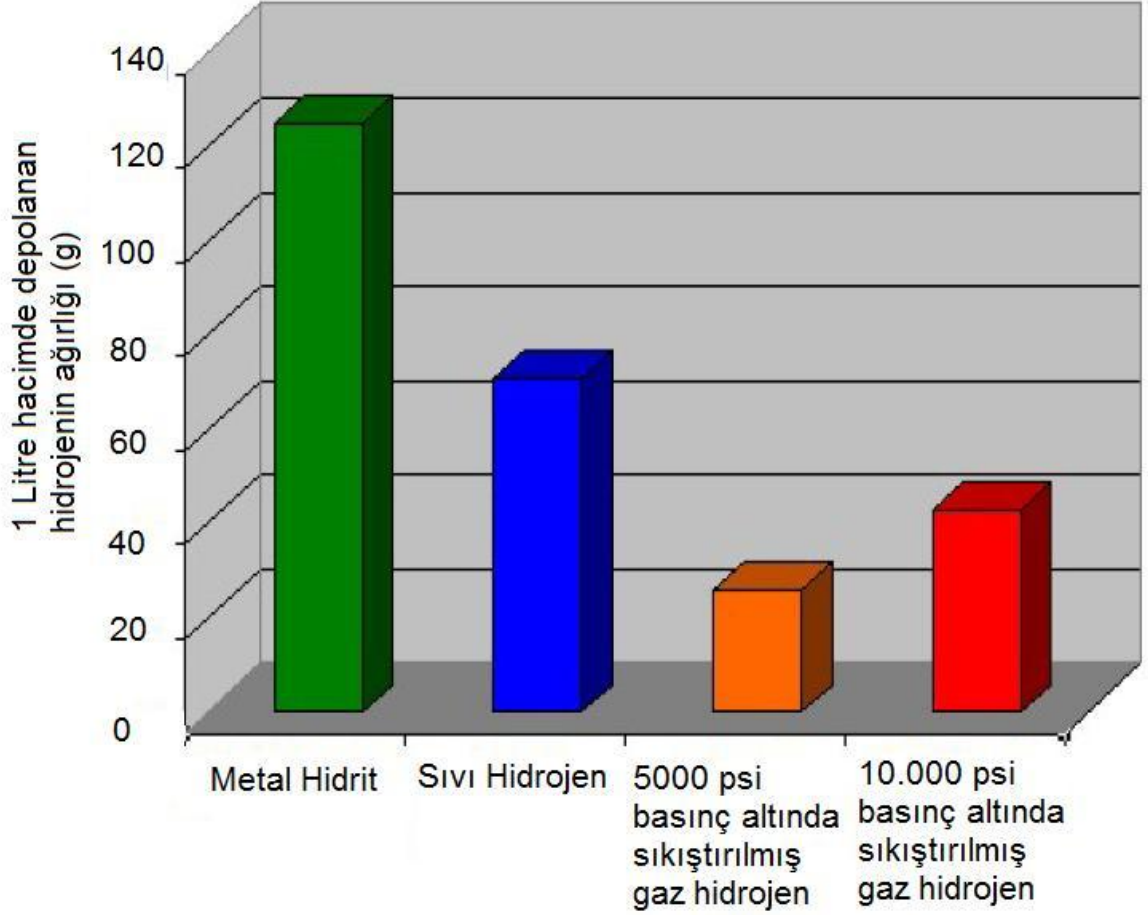
1 GİRİŞ

Teknolojinin hızla ilerlemesi nedeniyle, günümüzde, geçmişe oranla çok daha fazla enerjiye ihtiyaç duyulmaktadır. Enerji ihtiyacının hızla artmasına karşın günümüzde yaygın olarak kullanılan fosil yakıtların rezervleri hızla tükenmektedir. Yapılan araştırmalar sonucunda, 2011 yılı itibariyle dünyadaki petrol rezervinin 54,2, kömür ve doğal gaz rezervlerinin ise sırasıyla 112 ve 63,6 yıl içinde tamamen tükeneceği belirtilmektedir. (BP review 2012). Hızla tükenmekte olmalarının yanı sıra fosil yakıtlar yakıldıkları zaman açığa çıkan karbondioksit ve metan gazları çevreye zarar vermektedir. Bu nedenle artık hem tükenmeyecek hem de çevreye zarar vermeyen yeni enerji kaynakları aranmaktadır.

Temiz, tükenmez ve yenilenebilir enerji kaynaklarına olan ihtiyacı karşılamak için yapılan araştırmalarda, hidrojen sahip olduğu özellikleri nedeniyle ön plana çıkmaktadır. Hidrojen, doğada en çok bulunan elementlerden biri olduğu için tükenmez bir enerji kaynağıdır. Bunun yanında, yakıldığı zaman sadece su ve ısı açığa çıkardığı için aynı zamanda temiz bir enerji kaynağıdır.

Hidrojen yakılarak enerji kaynağı olarak kullanılabilmesi gibi, yakıt hücresi sistemleri yardımı ile enerji taşıyıcısı olarak da kullanılabilir. Fakat her iki şekilde de kullanılabilmesi için hidrojenin taşınabilir şekilde depolanması gerekmektedir. Günümüzde hidrojen katı, sıvı ve gaz formunda depolanabilmektedir. Gaz olarak depolanabilmesi için yüksek basınçlı tanklarda sıkıştırılmaktadır. Fakat bu yöntem ile diğer yöntemlere oranla daha az miktarda hidrojen depolanmakta ve yüksek basınçlarda çalışıldığı için tehlikeli durumlar oluşabilmektedir. Hidrojenin sıvılaştırılarak depolanması sonucunda birim hacimde gaz faza göre daha fazla hidrojen depolanabilmektedir. Fakat sıvılaştırma işlemi için çok fazla enerji harcanmaktadır. Ayrıca düşük sıcaklıklarda sıvılaştırılan hidrojeni, sıvı formda buharlaşmadan muhafaza etmek oldukça zordur. Bunların dışında üçüncü depolama yöntemi ise katı fazda depolamadır. Katı fazda depolama iki şekilde yapılabilmektedir. Birincisi moleküler hidrojenin kimyasal bağ oluşturmadan fiziksel kuvvetler ile katı yapıya tutunması ile gerçekleşir. Fakat bu yöntemle tutunma işlemi kriyojenik sıcaklıklarda gerçekleşebilmektedir (Thomas, 2007). Bu nedenle pratik uygulamalar için uygun bir yöntem değildir. Katı fazda bir diğer depolama yöntemi ise atomik hidrojenin katı yapı ile kimyasal bağlar oluşturarak hidrit

formunda depolanmasıdır. Bu yöntemle birim hacimde depolanan hidrojen miktarı diğer yöntemlere göre daha fazladır. Katı, sıvı ve gaz fazda depolama işlemi ile 1 litre hacimde depolanabilen hidrojen miktarları Şekil 1.1'de karşılaştırmalı olarak görülmektedir. Şekilden de görüldüğü gibi litre başına yaklaşık 120 g hidrojen depolama kapasitesiyle metal hidritler, kapasite anlamında en avantajlı yöntemin katı fazda depolama olduğunu göstermektedir.



Şekil 1.1. Farklı yöntemlerle depolanan hidrojenin 1 litre hacimdeki ağırlığının karşılaştırılması (Uçar, 2007)

Kapasite anlamında en avantajlı yöntem olan hidrit fazlarda depolamanın dezavantajı, hidrojen salımı ve soğurulması için 300°C'nin üzerindeki yüksek sıcaklıklara çıkmayı gerektirmesidir. Ayrıca hidrit oluşumu için ve depolanan hidrojenin salınabilmesi için oluşması gereken reaksiyonlar yavaş bir şekilde ilerlediğinden hidrojen depolama ve salma süreleri uzamaktadır. Amerikan Enerji Bakanlığı'nın belirlediği hedeflere göre 2015 yılı itibariyle herhangi bir depolama yöntemi ile depolanan 5 kg hidrojenin, yakıtı ihtiyaç duyulan sisteme 3,3 dakika

içinde aktarılabilmesi gerekmektedir (USDOE, 2009). Fakat günümüzde üzerinde çalışılan hidritler, hidrojeni hedef olarak belirlenen süreden çok daha uzun zaman dilimlerinde soğurup salabilmektedirler. Malzemelerin hidrojen soğurma ve salma reaksiyonlarını atmosfer koşullarına daha yakın koşullarda ve hızlı bir şekilde gerçekleştirmeleri sağlanırsa hidrit yapılar pratik uygulamalarda enerji kaynağı olarak kullanılabilirlerdir. Bu konuda son yıllarda yoğun bir şekilde çalışılmaktadır.

Hidrojenin diğer yöntemlere göre daha yoğun bir şekilde depolanmasına olanak veren katı fazda depolama malzemesi hidritler, uzun zamandır bu konuda çalışan araştırmacıların ilgisini çekmektedir. Hidrojen depolama amacı ile üzerinde ilk olarak çalışılmaya başlanılan malzemeler metal hidritlerdir. Bu hidritlerden bazılarının oda koşullarında çalıştığı da gözlenmiştir. Fakat bu malzemeler yapılarında içerdikleri ağır geçiş metali bileşenleri nedeniyle hidrojeni ağırlıkça %2 gibi düşük oranlarda depolayabilmektedirler. Daha sonra yapılan çalışmalarda, alanat diye de adlandırılan, alüminyum (Al) tabanlı kompleks hidritlerin, geçiş metalleri ile katkılındığında, hidrojeni tersinir olarak soğurup salabildiği gözlenmiştir. Üzerinde çalışılan alanatlardan bir tanesi ağırlıkça %7,4 hidrojen depolama kapasitesine sahip olan sodyum alanattır (NaAlH_4). NaAlH_4 , 100-150 °C aralığında hidrojen salabilmektedir. Fakat bu sıcaklık aralığında salabildiği hidrojen miktarı ağırlıkça %4 civarında kalmaktadır (Leon, 2008). Kompleks hidritlerde elde edilen sonuçlardan sonra, günümüzde boranat ($\text{M}_x(\text{BH}_4)_y$) ve amit ($\text{M}_x(\text{NH}_2)_y$) tabanlı sistemler üzerinde çalışmalar yoğunlaşmıştır. Bu yapıların ağırlıkça depolama kapasiteleri %18-20' ye kadar ulaşmaktadır. Bu yapılar farklı bileşiklerle katı hal reaksiyonlarına sokularak termodinamik ve kinetik özellikleri geliştirilmeye çalışılmaktadır (Leon, 2008).

Yaklaşık on yıl kadar önce yapılan çalışmalar sonucu LiNH_2 ve LiH karışımının ağırlıkça %10,4 kapasite ile hidrojen depolayan bir sistem olarak kullanılacağı ortaya çıkmıştır (Chen et al., 2002; 2003). Bu yapının avantajı hidrojen salma reaksiyonuna, diğer hidrit yapılarla oranla daha düşük bir sıcaklık olan 150 °C'de başlamasıdır. Fakat yapıdaki hidrojenin tamamının salınabilmesi için 400 °C'ye çıkılması gerekmektedir. Bunun üzerine hidrojeni daha düşük sıcaklıklarda tam kapasite ile salabilecek benzer sistemler üzerinde çalışılmaya başlanmıştır.

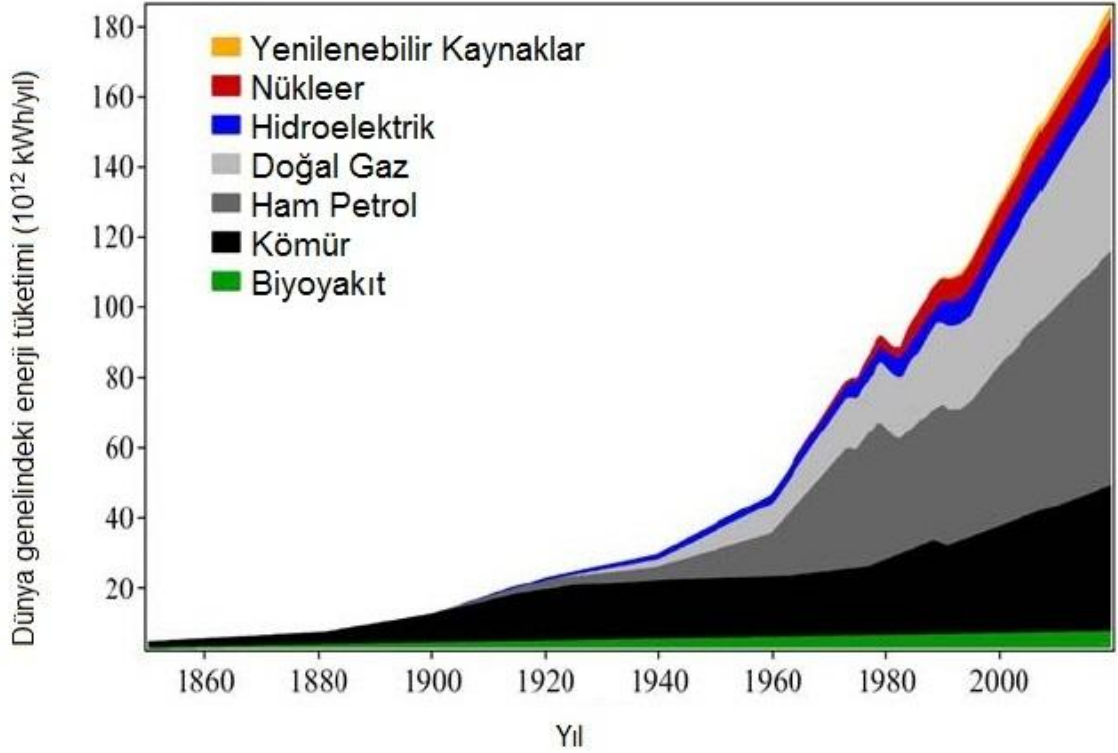
Hidrojen salımını 200 °C civarında sıcaklıklarda gerçekleştiren $\text{LiNH}_2/\text{MgH}_2$ karışımı da bu malzemelerden bir tanesidir. Bu karışımın tersinir olarak hidrojen soğurma ve salma kapasitesi ağırlıkça %5,6'dır. Yapıya farklı katalizör malzemeler katılarak daha düşük sıcaklıklarda hidrojen salması ve daha hızlı bir şekilde reaksiyonlarını gerçekleştirebilmesi için çalışmalar devam etmektedir.

2 KURAMSAL BİLGİLER

2.1 Enerjinin Önemi

Enerji, insanlık tarihi boyunca medeniyetlerin temel ihtiyaçlarından biri olmuştur. İnsanların kullandığı ilk enerji kaynağı güneştir. Enerji kaynağı olarak sadece güneşin kullanıldığı ve enerjinin depolanamadığı eski çağlarda, insanlar sadece gündüzleri yiyecek arayabilmekteydi. Isınmak için güneşten başka kaynakları olmadığı için geceleri korunaklı yerler bulmak ve hep bir arada oturmak zorundaydılar. Ateşin keşfi ile beraber insanlar buldukları korunaklı sığınaklarda kalma zorunluluğundan kurtuldular. Isınmak için gerekli enerji kaynağı her zaman yanlarında olduğu için kendilerine evler yapıp istedikleri yerlerde yaşamaya başladılar. Yine ateşten faydalanarak daha kullanışlı aletler, avlanabilmek için daha güçlü silahlar yapmaya başladılar ve böylece medeniyet gelişmeye başladı (Need project, 2011). Eski çağlarda kullanılmaya başlanan bir başka önemli enerji kaynağı ise rüzgardı. Rüzgarın önemli olmasının nedeni insanların uzun mesafeler boyunca seyahat edebilmelerine olanak vermesiydi. Rüzgar sayesinde insanlar yaptıkları gemileri denizlerde ve akarsularda yüzdürerek seyahat edebilmeye başladılar. Bu sayede medeniyetlerini yayabildiler, yeni yerler keşfettiler. Seyahat edebilmenin bir başka önemli sonucu ise uzak mesafelere ticaretin başlaması oldu. Zaman ilerledikçe yeni enerji kaynakları kullanılmaya başlandı, bununla beraber bilim ve teknoloji alanında insanların hayatını değiştiren keşifler de gerçekleşti. Günümüzde bile eski çağlarda olduğu gibi yeni bir enerji kaynağı bulduktan sonra yeni keşifler gerçekleşmektedir. Fakat insanların hayatını kolaylaştıran yeni buluşların sayısı arttıkça, mevcut enerji kaynakları yetersiz kalmaya başladı. Bunun sonucunda, teknolojinin ilerlemesi, insanları yeni enerji kaynakları aramaya mecbur bıraktı ve günümüzde yapılan yeni keşifler yeni enerji kaynakları bulunabilmesi için itici bir güç haline geldi. Teknolojik gelişmeler ve bilimsel araştırmalar bakımından diğer ülkelere göre daha büyük yatırımlar yapan ve daha ileride olan ülkelerin, enerji tüketimi açısından da sıralamada en üst sıralarda olması bunun sonucudur. Örneğin Amerika Bileşik Devletleri'nin petrol tüketimi dünya genelindeki petrol tüketiminin %20'sini oluşturmaktadır (BP review 2012). Ayrıca teknolojinin ilerlemesiyle birlikte tüketim miktarları günümüzdeki değerlerde sınırlı kalmayacak, hızlı bir şekilde artmaya da devam edecektir.

Sanayi devrimi ve buharlı makinelerin icadından sonra dünya genelinde enerji tüketimi hızlı bir şekilde artmıştır. Günümüze kadar gelen süreçte pek çok yeni enerji kaynağı bulunmuş ve daha yenilerinin bulunabilmesi için de araştırmalar devam etmektedir. Fakat pek çok enerji kaynağı bulunmasına rağmen bunların arasında en çok kullanılanlar kömür, doğalgaz ve petrol olmuştur (Şekil 2.1.).



Şekil 2. 1. Dünyadaki enerji tüketim miktarının yıllara göre değişimi (Züttel, 2004)

Günümüzde pek çok farklı enerji kaynağından yararlanılmaktadır. Bu enerji kaynaklarını fosil, yenilenebilir ve yeni enerji kaynakları olarak üç başlık altında toplayabiliriz. Petrol, kömür ve doğal gaz fosil kaynaklardır. Su, güneş, rüzgar, jeotermal ve biyoyakıtlar ise yenilenebilir enerji kaynaklarıdır. Nükleer enerji ve hidrojen enerjisi gibi yakın zamanlarda kullanılmaya başlanmış kaynaklar ise yeni enerji kaynakları olarak adlandırılabilir (Altın, 2002). Hidrojen enerjisi diğer enerji kaynaklarına oranla çok daha geç kullanılmaya başlanmıştır. Ancak konvansiyonel olarak kullanılmakta olan enerji kaynakları hızla tükenmekte ve çevreye büyük zararlar vermektedir. İnsan yaşamının devamı için enerji hayati bir önem taşımaktadır ve bir an evvel kısa vadede tükenmeyecek ve temiz enerji

kaynaklarına yönelmek gerekmektedir. Bu koşulları sağlayan hidrojen önümüzdeki yıllarda dünyanın en çok kullanılan enerji kaynağı olmaya adaydır.

2.2 Enerji Kaynakları

Günümüzde hala en yaygın olarak kullanılan enerji kaynakları, fosil yakıtlar grubuna giren petrol, kömür ve doğalgazdır. Fosil yakıtlar yenilenemez enerji kaynaklarıdır. Bu yakıtlar, milyonlarca yıl önce yaşamış canlılardan arda kalan organik yapıların yer altında uzun süre kalarak değişime uğraması sonucu oluşurlar. Bu kaynaklardan kömürün yeryüzüne çıkarılması esnasında, kömür yatağının olduğu yerin coğrafik yapısında önemli değişiklikler meydana gelir. Yerin altına tüneller kazılır ya da patlayıcılarla maden yatağının üzeri açılır. Buradan çıkartılan toprakta başka yerlerde biriktirilir. Ayrıca oluşan patlamalar sonucu açığa çıkan toz ve kayalar etraftaki su kaynaklarına karışarak suların kirlenmesine neden olurlar. Bunların yanında, yer altı madenlerinde güvenli bir şekilde çalışabilmek için, ortaya çıkan metan gazı madenden dışarı atılmalıdır. Ancak metan gazı sera etkisi yaratan bir gaz olduğu için çevreye zararlıdır. Günümüzde kömür, en çok elektrik elde etmek amacıyla kullanılmaktadır. Ancak kömürün bu amaçla yakılması sonucu sülfür dioksit , nitrojen oksit ve karbon dioksit gibi hem sağlığa zararlı hem de sera etkisi yaratan gazların salımı gerçekleşir. Diğer fosil yakıtlar olan petrol ve doğal gazın da çıkarılması oldukça karmaşık ve zahmetli bir süreçtir. Bu süreç esnasında hem kaynağın bulunduğu bölgenin coğrafi özelliklerine hem de bu bölgedeki doğal yaşama zarar verilmektedir. Ayrıca bu kaynaklardan petrolün yanması sonucu yine pek çok zehirli gaz ve sera etkisi yaratan karbondioksit ve metan gazları açığa çıkmaktadır. Doğal gaz, yandığı zaman petrol ve kömüre oranla daha az karbondioksit salımına neden olur. Ancak doğal gaz büyük oranda metan gazı içermektedir ve metan da sera etkisi yaratan bir gazdır. Dolayısıyla doğal gazın çıkarılması ve taşınması esnasında meydana gelen kaçaklar bu gazın doğaya salınmasına neden olur ve çevreye zarar verir (U.S. Energy Information and Administration, 2012). Bu kaynakların enerji yoğunlukları kömür için yaklaşık 30 MJ/kg, petrol için 45 MJ/kg, doğal gaz için ise 39 MJ/m²'dir (Altın, 2007).

Bir başka yenilenemez enerji kaynağı ise nükleer enerji kaynağı olarak kullanılan uranyumdur. Nükleer enerji santrallerinde enerji uranyum atomunun fisyon

reaksiyonu ile parçalanması sonu elde edilir. Bu reaksiyon sırasında ısı açığa çıkar ve aynı zamanda ışınım gerçekleşir. Oluşan bu ışınım canlılara zarar verdiği için tehlikelidir. Bu yüzden hem nükleer santrallerde çalışanların bu ışınımardan korunması gerekmekte, hem de dışarıdaki canlıların zarar görmemesi için nükleer santrallerde çok iyi yalıtım sağlanmalıdır. Ayrıca kaynak olarak kullanılan malzeme, enerji elde edildikten sonra da radyoaktif özelliğini korumakta ve ışınım yapmaya devam etmektedir ve bu ışınım yarılma ömürlerine bağlı olarak 500 yıl sürebilmektedir. Bu nedenle enerji elde edildikten sonra atık malzemeler bu süre boyunca özel yöntemlerle depolanmalıdırlar. Hem enerji üretimi sürecinde oluşabilecek kazalar ve santrallerde meydana gelebilecek radyoaktif sızıntılar hem de üretimden sonra atık malzemelerin depolanması esnasında oluşabilecek sorunlar nedeniyle nükleer enerji çeşitli riskler taşıyan bir enerji türüdür. Ayrıca birim enerji üretim maliyetlerinin santralden santrale değişmesi; hem enerji üretimi esnasında, hem de atıkların depolanması esnasında gerekli önlemlerin alınması ve ömrünü tamamlayan bir santralin devre dışı bırakılması için gerekli işlemlerin maliyeti nükleer enerjiyi ekonomik anlamda pahalı bir enerji türü haline getirmektedir (Altın, 2002; Need project, 2011). Ancak reaksiyon sonucu açığa çıkan $7,4 \times 10^7$ MJ/kg'lık enerji bu enerji kaynağının tercih edilmesine neden olmaktadır.

Günümüzde hidroelektrik, rüzgar ve güneş enerjisi gibi yenilenebilir enerji kaynakları da kullanılmaktadır. Bu enerji kaynaklarının avantajları hem tükenmez olmaları hem de çevreye zarar vermemeleridir. Suyun hareketinden yararlanılarak elektrik üretilen hidroelektrik santrallerinde, su bir barajda depolanır. Depolanan su yüksekten düşerek, türbinin kanatlarına çarpar ve potansiyel enerjisini kinetik enerjiye çevirerek, türbini döndürür. Türbine bağlı jeneratör ise dönme esnasında elektrik üretir. Ancak bu enerjinin üretilmesi için akarsuların üzerine barajlar kurulması gerekmektedir ve bu durum da yine barajın bulunduğu bölgelerdeki coğrafi özellikleri etkilemektedir. Bir diğer yenilenebilir enerji kaynağı olan rüzgar enerjisi de, havanın hareketinden faydalanarak enerji üretilmesi esasına dayanmaktadır. Hava hareketleri sonucu oluşan rüzgar, bir türbini döndürerek elektrik üretilmesini sağlar. Burada kullanılan rüzgar türbini, rüzgarla birlikte dönen bir rotor, bir jeneratör ve dönme hızını kontrol eden bir sistemden oluşmaktadır. Bunların dışında kullanılan bir başka yenilenebilir enerji kaynağı ise güneştir. Güneş

enerjisinden elektrik üretimi fotovoltaik hücreler yardımı ile gerçekleşir. Ancak günümüzde fotovoltaik hücrelerin üretiminde çoğunlukla katkılı kristaller ya da amorf silikon gibi maliyeti yüksek malzemeler kullanılmaktadır. Aynı zamanda bu malzemelerle yapılan hücrelerin verimleri de düşüktür (Altın, 2002). Günümüzde kullanılan rüzgar, hidroelektrik, güneş gibi yenilenebilir ve çevreye zarar vermeyen enerji kaynaklarının en büyük dezavantajları her yerde bol miktarda bulunmamaları ve buldukları yerlerde de geniş alanlardan toplanmak zorunda olmalarıdır (Altın, 2002).

Yenilenemez enerji kaynaklarının hızla tükenmesi ve çevreye zararlı etkileri, günümüzde kullanılan yenilenebilir ve temiz enerji kaynaklarının ihtiyaçlara cevap verebilecek kapasiteye ulaşamaması yeni, alternatif, temiz ve tükenmez enerji kaynaklarına olan ihtiyacı ortaya çıkarmaktadır.

2.3 Hidrojenin Tarihi

İngiliz kimyacı Robert Boyle, 1671 yılında yanma olayı ile ilgili bir makale yazmıştır. Boyle, bu makalede demir parçalarının, seyreltik asitlerle reaksiyona girip, gaz açığa çıkarmaları olayını açıklıyordu. Açığa çıkan gaz kolayca yanmaktaydı ve Boyle bu gazı tutuşabilir demir çözeltisi olarak isimlendirdi. Aslında reaksiyon sonunda ortaya çıkan bu gaz hidrojeni. 1766 yılında ise İngiliz kimyacı Henry Cavendish bu gazın bir element olduğunu fark etti. Bu sebeple hidrojenin keşfi Cavendish'e atfedilmiştir. Cavendish cıva metali üzerine asit döküp, ortaya çıkan gazı biriktirerek hidrojen elde etmiştir. Ancak bu gaza tutuşabilen hava adını vermiştir. Boyle ve Cavendish'in yaptıkları çalışmalar sonucunda elde ettikleri gaza hidrojen adını veren ise Fransız kimyacı Antoine Lavoisier'dir (Farndon, 2000).

Hidrojen gazı bilinen en reaktif gazlardan biridir. Uygun koşullar altında bir araya getirildiğinde diğer elementlerin çoğuyla reaksiyona girebilir. Bilinen en yanıcı gazlardan biri olan hidrojen, oksijen gazı ile yanma reaksiyonu gerçekleştirerek aşağıdaki reaksiyonda verildiği gibi su ve ısı açığa çıkarır.



Doğada en çok bulunan elementlerden biri olan hidrojen atmosferde serbest halde bulunmamaktadır. Dolayısıyla enerji kaynağı olarak kullanılacak olan hidrojen başka enerji kaynakları kullanılarak üretilmek zorundadır. Enerji kaynakları için yapılan sınıflandırmalardan bir tanesi de kaynakların elde edilmiş şekillerine göre birincil ve ikincil olarak adlandırılmasıdır. Birincil kaynakların elde edilmesi için başka kaynakların kullanılmasına gerek yoktur. İkincil enerji kaynaklarının elde edilmesi için ise başka enerji kaynakları kullanılmaktadır. Bu nedenle hidrojen ikincil bir enerji kaynağıdır.

2.4 Neden Hidrojen?

Günümüzün en önemli enerji kaynağı olan fosil yakıtlar hızla tükenmektedir. Aynı zamanda bu yakıtlar hem doğaya hem de insan sağlığına zararlı gazlar salmaktadır. Zararlı gaz salımı yapmayan nükleer enerji kaynakları ise enerji üretimi esnasında ortaya çıkan riskler ve atık maddelerin saklanması konusunda yaşanan problemler nedeniyle ideal enerji kaynağı olarak görülmemektedir. Ayrıca nükleer enerji kaynağı olan uranyumda yenilenebilir bir kaynak değildir ve tükenmektedir. Bu sebeplerden dolayı artık yenilenebilir ve temiz enerji kaynaklarına ihtiyaç vardır. Ancak şu anda kullanılmakta olan yenilenebilir enerji kaynakları da verimlerinin düşüklüğü ve maliyetlerinin yüksekliği gibi çeşitli nedenlerle ihtiyaçlara tam olarak cevap verememektedir. Günümüzün ihtiyaçlarına cevap veren ideal bir enerji kaynağı temiz, güvenli, tükenmez, verimli ve taşınabilir olmalıdır. Bu açıdan bakıldığında hidrojenin ideal bir enerji kaynağının taşıması gereken özelliklere sahip olduğu görülmektedir. Hidrojen yandığı zaman atık ürün olarak ortaya sadece saf su çıkar. Dolayısıyla temiz bir enerji kaynağıdır. Hidrojen doğada en çok bulunan elementlerden biridir. Dolayısıyla tükenmez bir enerji kaynağıdır. Verimlilik açısından bakıldığında hidrojenden elektrik üreten yakıt hücreleri elektrik üretiminde kullanılan geleneksel sistemlerden daha verimlidir (Kruse et al., 2002; Wagemans, 2006). Ayrıca hidrojen yakıldığı zaman doğal gaz ve petrolden daha fazla enerji açığa çıkarmaktadır (Çizelge 2.1). Güvenlik açısından bakıldığında zaman hidrojen, yakıt olarak kullanılan diğer enerji kaynaklarından daha tehlikeli değildir. Hatta bazı özellikleri sayesinde daha güvenli olduğu da söylenebilir. Hidrojenin zehirli olmaması ya da yandığı zaman zehirli bir gaz açığa çıkarmaması ve havada kolayca dağılması güvenlik açısından avantaj sağlamaktadır. Hafif bir gaz olması dolayısıyla havada kolayca yükselir. Bu

nedenle açık havada patlama ihtimali çok düşüktür. Propan ya da petrolün yanması sonucu açığa çıkan gazlar gibi ağır ve yere yakın seviyelerde kalan gazlar daha yüksek patlama riski oluşturmaktadırlar. Hidrojen alevi hızlıca yanar ve az miktarda ısı yayar. Dolayısıyla petrol alevi ile kıyaslandığında etrafına daha az zarar verir (Kruse et al., 2002). Hidrojenin kendi kendisine tutuşması doğal gazdan 40 °C, petrolden ise yaklaşık 300 °C daha yüksek sıcaklıklarda gerçekleşmektedir. Ayrıca hidrojenin havayla yanıcı ya da patlayıcı karışımlar oluşturabilmesi için birim hacimde petrol ve doğal gaza göre daha yüksek oranlarda havaya karışması gerekmektedir. Bununla beraber, hidrojenin hafif ve havada kolayca dağılabilen bir gaz olduğu göz önüne alındığında, havayla yanıcı ya da patlayıcı bir karışım oluşturma ihtimali çok düşüktür (Çizelge 2.1).

Çizelge 2.1 Hidrojen ve diğer yakıtların bazı güvenlik değerleri (Kruse et al., 2002)

Özellik	Hidrojen	Doğal Gaz	Petrol
Isıl Değer (KJ/g)	120	50	44,5
Kendiliğinden Tutuşma Sıcaklığı (°C)	585	540	228-501
Alev Sıcaklığı (°C)	2045	1875	2200
Havadaki Alev Alma Limitleri(%hacim)	4-75	5,3-15	1-7,6
Havadaki Patlama Limitleri(%hacim)	18-59	6,3-13,5	1,1-3,3
Havadaki Difüzyon Katsayısı(cm ² /s)	0,61	0,16	0,05

Hidrojen depolanabilen bir malzemedir. Katı, sıvı ve gaz formlarında depolanıp taşınabilmektedir. Bu özelliği sayesinde hem kendisi enerji kaynağı olarak kullanılabilirliği gibi aynı zamanda enerji taşıyıcısı olarak da kullanılabilir. Günümüzde özellikle yenilebilir enerji kaynaklarının en büyük sıkıntısı, enerjiye ihtiyaç duyulan yerlere uzak yerlerde bulunmaları ve ürettikleri enerjinin verimli bir şekilde taşınamamasıdır. Hidrojen ise depolanabildiği için hem kendisi hareketli uygulamalar için uygun bir enerji kaynağıdır, hem de yakıt hücreleri yardımıyla, elektrik enerjisinin ihtiyaç duyulan her yerde üretilebilmesine olanak sağlamaktadır. Günümüzde hidrojenin depolanması için farklı yöntemler

uygulanmaktadır. Yüksek basınç altında gaz olarak, düşük sıcaklıklarda sıvılaştırarak depolanabilmektedir. Ancak bu yöntemlerde depolanan hidrojen miktarının yetersizliği ve aynı zamanda çok fazla hacim kaplaması hidrojenin mobil uygulamalarda yakıt olarak kullanılmasını engellemektedir. Ayrıca sıvı olarak depolama esnasında çok fazla enerji kaybı da meydana gelmektedir. Dolayısıyla hidrojenin katı formda depolanması bu ideal enerji kaynağının daha yaygın olarak kullanılabilmesi için zorunlu bir durumdur.

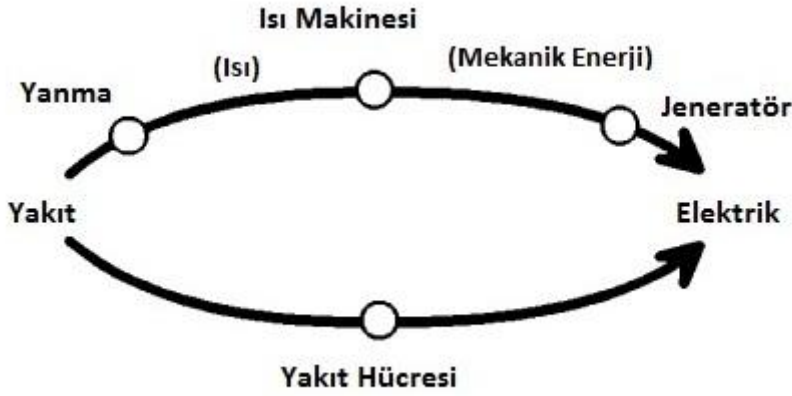
2.5 Yakıt Hücreleri

Yakıt hücreleri hidrojen gazını yakıt olarak kullanarak elektrik üretebilen sistemlerdir. Hidrojen depolanıp, yakıt hücresinin olduğu her yerde elektrik üretiminde kullanılabileceği için, hidrojenin dolaylı olarak elektrik enerjisi taşıyıcısı olarak kullanılmasına imkan sağlarlar. Bu nedenle bu kesimde yakıt hücreleri hakkında bilgi verilecektir.

Yakıt hücreleri aslında bir pilin içindeki hücre gibidir. Fakat aralarındaki en büyük fark, pil hücresindeki depolanmış enerji biterken, yakıt hücresine yakıt sağlanmaya devam edilirse bu hücrenin sürekli elektrik üretmeye devam edebilmesidir.

Geleneksel yöntemlerle bir yakıttan elektrik enerjisi elde etmek için yanma olayına, ısı makinesine ve bir jeneratöre ihtiyaç duyarız. Yakıt hücresi ise, kullanılan yakıtın kimyasal enerjisini doğrudan elektrik enerjisine çevirebilmektedir (Şekil 2.2)(Leon, 2008).

Yakıt hücreleri ilk olarak William Grove tarafından keşfedilmiştir ve 1839 yılında patenti alınmıştır. Ancak keşfinden yaklaşık 120 yıl sonra 1960 yılında NASA uzay yolculuklarında kullanmaya başlamıştır. NASA'nın bu girişiminden sonra, yakıt hücrelerinin endüstride ticari olarak kullanılabileceğinin farkına varılmış ve bu sistemler üzerindeki ilgi artmıştır. Günümüzde de hala yakıt hücrelerinin geliştirilebilmesi için araştırmalar devam etmektedir (Thomas and Zalowitz, 2005).



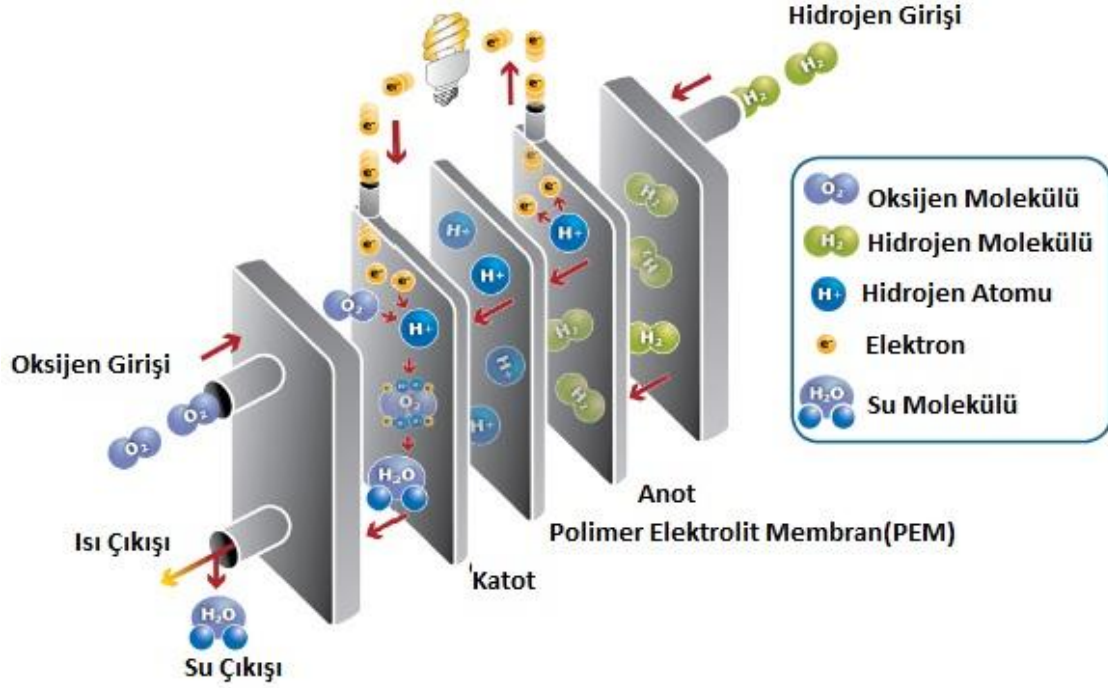
Şekil 2.2. Elektrik üretimi için farklı yolların şeması

2.5.1 Yakıt hücresinin çalışma prensipleri

Yakıt hücreleri anot, katot, elektrolit ve katalizör olmak üzere dört bileşenden oluşmaktadır (Şekil 2.3). Anot negatif yüklü elektrottur. Burada elektronlar hidrojen moleküllerinden ayrılır ve böylece dış devreden geçebilecek elektronlar elde edilmiş olur. Katot ise pozitif yüklü elektrottur. Burada dış elektrik devresinden iletilen elektronlar, hidrojen iyonları ve oksijenle birleşerek su oluştururlar. Elektrolit ise proton değişim membranıdır. Bu kısım pozitif yüklü iyonların iletimini sağlayan, elektronların ise geçişini engelleyen bir polimerdir. Katalizör ise elektrotlarda reaksiyonların daha hızlı oluşmasını sağlayan fakat reaksiyona girmeyen malzemelerdir. Yakıt hücrelerinde en çok kullanılan katalizör platindir.

Yakıt hücreleri içinde, mobil uygulamalar için en uygun aday olarak gösterilen polimer elektrolit membran (PEM) yakıt hücrelerinde, iki elektrot arasına yerleştirilmiş elektrolit bulunmaktadır. Anotta, hidrojen molekülleri katalizör yardımıyla hidrojen iyonlarına ve elektronlara ayrılırlar. Burada oluşan elektronlar dış devreden geçerek bir elektrik akımı oluştururlar ve bu sayede bir sistemi çalıştırmak için gerekli elektrik elde edilmiş olur. Devreden geçen elektronlar daha sonra katoda ulaşırlar. Anotta oluşan hidrojen iyonları ise membrandan geçerek katoda ulaşırlar. Bu esnada katoda bir hava akışı sağlanmaktadır. Katoda gelen pozitif yüklü hidrojen iyonları ve elektronlar, havadaki oksijenle reaksiyona girerek su oluştururlar. Oluşan bu reaksiyon ekzotermik bir reaksiyondur ve ısı açığa çıkarır. Dolayısıyla açığa çıkan bu ısı da başka sistemlerde kullanılabilir. PEM yakıt hücresinin çalışma prensibi şematik olarak Şekil 2.3'de gösterilmiştir.

Yakıt hücrelerinde gerçekleşen reaksiyonlar 0,7 V civarında bir elektriksel potansiyel farkı üretebilirler. Bu nedenle birden fazla yakıt hücresi seri olarak bağlanarak istenilen miktarda çıkış potansiyeli elde edilebilir (Kruse, 2002; USDOE, 2010).



Şekil 2.3. Polimer Elektrolit Membran (PEM) yakıt hücresinin çalışma prensibi (USDOE, 2010)

2.5.2 Yakıt hücresi türleri

Bütün yakıt hücreleri, temel olarak aynı bileşenlerden oluşurlar ve benzer prensiplerle çalışırlar. Fakat bu sistemler kullanılan elektrolit nedeniyle birbirlerinden ayrılırlar. Kullanılan elektrolit çeşidi sistemde oluşan reaksiyonlar ve sistemin çalışması için gerekli sıcaklık aralığı gibi özellikleri belirler (USDOE, 2010). Çizelge 2.2.'de farklı elektrolitler kullanılarak üretilen yakıt hücreleri ve bunların bazı özellikleri verilmektedir.

Çizelge 2.2. Yakıt hücreleri ve özellikleri(USDOE, 2010)

Yakıt Hücresi Türü	Elektrolit	Çalışma Sıcaklığı	Verim
Polimer Elektrolit Membran(PEM)	Perfloro sulfonik asit	50-100 °C	%60 (mobil uygulamalar) %35(sabit uygulamalar)
Alkalın(AFC)	Matris içine emdirilmiş potasyum hidroksitin sulu çözeltisi	90-100 °C	%60
Fosforik asit(PAFC)	Matris içine emdirilmiş fosforik asit	150-200 °C	%40
Molten Karbonat(MCFC)	Matris içine emdirilmiş lityum, sodyum ve potasyum karbonatların çözeltileri	600-700 °C	%45-50
Katı Oksit(SOFC)	İtiryum ile dengelenmiş zirkonyum	700-1000 °C	%60

2.6 Nanoteknoloji

Nanoteknoloji, 1-100 nanometre aralığındaki boyutlarda yapılan bilim, teknoloji ve mühendislik çalışmalarına verilen genel bir isimdir. Nanoteknoloji günümüzde pek çok farklı bilim dalından araştırmacıların üzerinde yoğun olarak çalıştığı bir alandır. Yunanca'da nano kelime olarak cüce anlamına gelmektedir. Nanometre ise metrenin milyarda birine eşittir. Malzemelerin nano boyutlarda sentezlenmesinin sağladığı avantaj sadece boyut olarak küçük malzemeler sentezlemiş olmak değildir. Bu teknoloji sayesinde elde etmek istediğimiz malzemeleri atomik boyutta tasarlama ve geleneksel yapılardan çok farklı özelliklere sahip bir şekilde üretme imkanına sahip oluruz. Bu nedenle nanoteknoloji askeri, sağlık, enerji, kozmetik gibi pek çok alanda yeni buluşlar elde edilmesini sağlayacak bir teknolojidir.

2.6.1 Tarihsel gelişimi

Nanoteknoloji günümüzün en popüler araştırma dallarından biridir. Aynı zamanda günümüzün ve geleceğin teknolojisi olarak düşünülmektedir. Fakat nanoteknoloji alanındaki ilk çalışmalar aslında çok eski çağlarda başlamıştır. Milattan sonra

dördüncü yüzyılda Romalılar'ın ürettikleri cam eserler, altın ve gümüş nanoparçacıklar ile katkılı olduklarından, üzerlerine farklı açılardan ışık düşürüldüğünde farklı renkte görünme özelliğine sahiptirler. Bu malzemeler, katkılama yapılarak camın optik özelliklerinin değiştirilmesinin ilk örneklerindedir. Onüçüncü ve onsekizinci yüzyıllar arasında Şam çeliği diye isimlendirilen çelikten yapılan dayanıklı ve hafif kılıçların da demir karbür nanoteller ve karbon nanotüpler içerdiği keşfedilmiştir. Nanoteknoloji olarak isimlendirdiğimiz alandaki çalışmalar çok eski çağlarda başlamıştır. Fakat bu teknoloji dalının isimlendirilmesi, tanımlanması, yapılabilecek çalışmaların planlanması, bu teknolojinin yardımıyla kontrollü ve tekrarlanabilir şekilde üretebileceğimiz malzemelerin anlaşılması ve sınıflandırılması, bu teknolojinin bize getirebileceği yeniliklerin öngörülmesi ancak 20. yüzyılda gerçekleşmeye başlamıştır. 1959 yılında, Richard Feynman, Amerikan Fizik Derneği'nin yıllık toplantısında yaptığı, "Aşağılarda daha çok yer var" başlıklı konuşmasında, maddenin atomik boyutta kontrol edilebileceği, işlenebileceği ve görüntülenebileceği fikrini ileri sürdü. 1974 yılında ise Norio Taniguchi, ilk kez nanoteknoloji ismini bir makalede kullandı. 1986 yılında K. Eric Drexler "Yaratma Motorları" isimli kitabında büyük nesnelerin, atomik ve moleküler bileşenlerinden başlanılarak üretilebileceğini ileri sürdü. Aynı zamanda "moleküler nanoteknoloji" adı altında, moleküllerin kendiliğinden düzenli bir şekilde bir araya gelerek fonksiyonel yapılar oluşturabileceğini öngördü.

1981 yılında IBM'in Zürih Laboratuvar'ında Gerd Binnig ve Heinrich Rohrer'in taramalı tünelleme mikroskobunu icat etmeleri aslında nanoteknoloji alanında yapılan en büyük buluşlardan biridir. Bu keşif yapıların nanoboyutta görüntülenmesine ve işlenmesine olanak sağlamıştır. Bu keşfin hemen ardından 1986 yılında icat edilen atomik kuvvet mikroskobu yapıların atomik boyutta görüntülenmesine olanak sağlamıştır (PMSEIC, 2005).

Nanoteknolojinin temellerini oluşturan bu çalışmalardan sonra, bu alandaki araştırmalar artarak devam etmiştir. Günümüzde sağlık, askeri, bilgi teknolojileri, kozmetik, enerji gibi bir çok alanda nanoteknoloji çalışmaları devam etmektedir.

2.6.2 Nanoteknolojinin temelleri

Malzemelerin boyutlarının nanometre mertebesinde olması, o malzemenin sadece boyut olarak küçük olması anlamına gelmemektedir. Bir malzemenin nano

boyutlarda gösterdiği özellikler ile daha büyük boyutlarda gösterdiği özellikler birbirlerinden farklı olabilirler. Özellikle 100 nm'nin altındaki boyutlarda malzemelerin optik, kimyasal, manyetik, elektrik ve ısı iletkenlik, erime noktası gibi pek çok özelliği kısmen veya tamamen değişebilir. Bu değişimin başlıca nedeni malzemelerin boyut olarak küçülmesinin yanında özelliklerinin artık klasik dünyadaki faktörler tarafından değil, atomik ve moleküler dünyadaki kuantum etkileri gibi farklı faktörler tarafından belirlenmeye başlamasıdır (Ratner, 2002).

Malzemelerin nano boyutlarda özelliklerinin değişmesinin nedenlerinden bir tanesi parçacıkların boyutu küçüldükçe malzemelerin aktif yüzey alanının artmasıdır. Dolayısıyla malzemeler daha reaktif hale gelir. Bunun sonucunda da kimyasal reaksiyonlarının kinetik özelliklerinde değişimler meydana gelir ve daha hızlı ve verimli bir şekilde reaksiyona girmeye başlarlar. Ayrıca malzemelerin yüzey/hacim oranlarındaki artış sonucu yüzey enerjisi de artmış olur. Bu oran belli bir seviyeyi geçtikten sonra yüzey atomlarının sayısı, parçacıkların içindeki atom sayısından daha büyük olur ve örgü yapısının düzenlenimi için daha az enerjiye ihtiyaç duyulur. Bunun sonucunda ise erime sıcaklığı düşer (Ünsal, 2009). Bir başka neden ise nano boyutlara inildiğinde, kuantum boyut etkisinin valans ve iletim bantlarındaki durum yoğunluklarının değiştirmesidir. Boyut küçülmesi sonucu ortaya çıkan uzaysal sınırlama, elektron enerjilerinin kesikli olmasına neden olur (Ünsal, 2009). Yapılarda meydana gelen bu değişimlerden faydalanarak özelliklerini ihtiyaçlarımız doğrultusunda belirleyebildiğimiz yeni malzemeler tasarlayıp üretebiliriz.

2.6.3 Nanomalzeme hazırlama teknikleri

Nanomalzemelerin sentezlenmesi için pek çok farklı yöntem kullanılmaktadır. Bu yöntemler kimyasal ve fiziksel olmak üzere iki başlık altında toplanabilir. Fiziksel yöntemlerin en yaygın olanlarından bir tanesi buhar fazında kaplama yöntemidir. Bu yöntemde yığın yapıdaki metal yüksek sıcaklıkta buharlaştırılır. Buharlaşan metal tekrar yoğunlaştırıldığında metal nanoparçacıklar oluşur. Bu yöntemde kimyasal bir reaksiyon gerçekleşmemektedir. Fiziksel yöntemleri kimyasal yöntemlerden ayıran en önemli özellik yığın yapıdaki malzemelerden atomları buharlaştırmak ya da ayırmak için uygulanan gücün kaynağıdır. Genellikle bu yöntemlerde ısı, lazer, mekanik kuvvetler gibi güç kaynakları kullanılır. Kimyasal

yöntemlere örnek olarak kimyasal buhar kaplama, kimyasal çöktürme ya da termal ayrışma verilebilir. Bu yöntemlerde başlangıç malzemelerinin redoks reaksiyonlarına girmesi ya da piroliz, hidroliz gibi olaylara maruz kalması, çekirdeklenmeye ve nanoparçacıkların büyümesine olanak sağlamaktadır (Zhong et al., 2012).

Nanomalzemelerin sentezlenme yöntemlerini aşağıdan yukarıya ya da yukarıdan aşağıya olmak üzere iki başlık altında da toplayabiliriz. Yukarıdan aşağıya olan yöntemlerde nanomalzemeler başlangıç malzemesi olarak yığın yapılar kullanılarak elde edilirler. Bu yöntemlere örnek olarak buhar fazında kaplama, lazer ablasyon, litografi ve mekanik öğütme verilebilir. Aşağıdan yukarıya doğru olan yöntemlerde ise moleküler bileşenlerden başlanarak, kimyasal reaksiyonlar, çekirdeklenme ve büyütme işlemleriyle nanomalzemeler elde edilir. Bu yöntemlere örnek olarak ise kimyasal çöktürme, sol-jel ve mikroemülsiyon reaksiyonları verilebilir (Zhong et al., 2012).

Bu tez kapsamında yapılan çalışmalarda, malzeme sentezlemek için mekanik öğütme yöntemi kullanılmıştır. Bu yöntem kesim 3.1'de detaylı olarak anlatılmaktadır.

2.6.4 Nanoteknoloji ve enerji

Günümüzde pek çok konuda olduğu gibi enerji alanında da nanoteknoloji aşılması gereken problemlerin çözülmesi için yeni olanaklar sağlamıştır. Günümüzde enerji kaynaklarındaki en büyük sorunlardan biri alternatif enerji kaynakları bulunamaması ya da bulunan kaynakların verimlerinin istenilen düzeye getirilememesidir. Elde edilen enerjinin depolanması ve taşınması esnasında da ortaya çıkan sorunlar enerji kayıplarına neden olmaktadır. Ayrıca elde edilen enerji kullanıcılar tarafından da verimli bir şekilde değerlendirilememekte ve kullanım aşamasında da çok fazla enerji kaybı meydana gelmektedir. Bu sorunların çözümü için nanoteknolojinin getirdiği yenilikler doğrultusunda yoğun bir şekilde çalışılmaktadır.

Otomobillerde yakıt tüketimini azaltabilmek için nanokompozit temelli, hafif malzemelerin üretilmesi, yanmalı motorların veriminin artırılması ve aşınmanın önlenmesi için yakıtlara katılabilecek nanoparçacık katkılı malzemeler, yada

nanoparçacık katkıları sayesinde aşınma miktarı azaltılmış lastikler üzerinde çalışmalar devam etmektedir (Luther, 2008). Endüstriyel makinelerdeki aşınmalar da oldukça büyük miktarda enerji kaybına neden olmaktadır. Dolayısıyla nanomalzemeler yardımıyla bu kayıpların azaltılması için de yeni fikirler ileri sürülmektedir. Enerji kayıplarının büyük oranlarda yaşandığı yerlerden biri de içinde yaşadığımız binalardır. Bu binaların ısı yalıtımı için nanogözenekli yalıtım malzemeleri kullanılarak ısı kayıplarının azaltılması amaçlanmaktadır. Kullanım aşamasında oluşan kayıpları önlemek için bunlar gibi daha birçok yeni malzemeler geliştirilmektedir (Luther, 2008).

Enerji üretimi anlamında nanoteknolojiden faydalanılabilecek konulardan bir tanesi ucuz ve verimli fotovoltaik malzemelerin üretilmesidir. Bu sayede güneş enerjisinden daha verimli bir şekilde faydalanılabilmektedir. Nanoyapılar yardımı ile yarıiletkenlerin bant aralıkları, malzemenin üzerine düşen ışınların spektrumuna göre ayarlanabilir. Ayrıca güneş pillerinin yüzeylerinin yansımayı önleyici nanoyapıdaki malzemelerle kaplanması sonucu bu sistemlerin daha fazla güneş ışığını soğurması sağlanmaktadır (Luther, 2008).

Alternatif enerji kaynaklarından bir diğeri ise rüzgar enerjisidir. Rüzgar enerjisi bir türbini döndürerek elektrik üretilmesini sağlar. Bu sistemlerin üretim kapasitesini etkileyen faktörlerden bir tanesi de sistemin mekanik yüklenmeye karşı olan dayanıklılığıdır. Karbon nanotüpler kullanılarak hem daha hafif hem de daha dayanıklı malzemeler üretilerek bu sistemlerde kullanılabilir ve sistemin verimi artırılabilir (Luther, 2008).

Enerjinin depolanmasında ve taşınmasında en çok kullanılan sistemlerden bir tanesi lityum-iyon pillerdir. Lityum-iyon pillerin güçleri, kapasiteleri ve verimleri, yapıdaki elektronların ve iyonların, elektrot malzemesi içerisinde ilerleyebilme oranlarına bağlıdır. Bu nedenle bu sistemlerdeki elektron ve iyon taşınımını geliştirmek için pek çok çalışma yapılmaktadır. Bu amaçla yapılan çalışmalar sonucunda elektrotun nanoboyutta LiFePO_4 ile kaplanması sonucu lityum iyonlarının malzeme içinde daha kolay hareket edebildiği gözlenmiştir. Bunun yanında nanoboyutta lityum titanat oksitinin elektrot malzemesi olarak kullanıldığı pillerde üretilmiştir. Bu pillerin avantajı hem daha hafif olmaları hem de daha fazla güç üretmeleridir (Pagliaro, 2010).

Nanoteknoloji yukarıda belirtilen sistemlere getirdiği yeni yaklaşımların yanında, enerji üretimi ve enerjinin depolanması konularında önemli bir yere sahip olan yakıt hücrelerinin ve katı fazda hidrojen depolayan malzemelerin geliştirilmesi için de çözümler üretilmesine olanak sağlamaktadır.

2.6.4.1 Nanoteknoloji ve hidrojen enerjisi

Yakıt hücreleri, geleneksel elektrik üretimi sistemlerine göre daha verimli çalışan sistemler oldukları için, elektrik enerjisi üretimi anlamında daha çok tercih edilebilecek sistemlerdir. Ancak bu sistemlerin performansları henüz günlük uygulamalarda kullanılabilmesi için yeterli düzeye gelmemiştir. Bu sistemlerin performanslarını artırabilmek için nanoteknoloji alanında yoğun çalışmalar yapılmaktadır. Yakıt hücrelerinin daha verimli çalışabilmeleri için gerek olan unsurlardan bir tanesi sistemdeki elektrotların ve katalizörün yüksek performansla çalışabilmesidir. Nano yapıdaki elektrotlarda, katalizörün yüzey alanı artmaktadır ve böylelikle yakıt ile katalizör daha kolay etkileşime girebilmektedir. Bu durum yakıt hücresinin de verimini artırmaktadır. Polimer elektrolit yakıt hücrelerinin çalışma performanslarını etkileyen bir diğer faktör ise membranda kütle taşınımının yeterli seviyede gerçekleşmemesidir. Nanoyapıdaki membranların yardımı ile bu sorunun çözümünde de önemli ölçüde ilerleme kaydedilmiştir (Garcia-Martinez, 2010).

Enerji alanında üzerinde yoğun bir şekilde çalışılan konulardan bir diğeri ise enerjinin depolanmasıdır. Geleceğin enerji kaynağı olarak kabul edilen hidrojenin en önemli özelliklerinden bir tanesi de depolanabilir olmasıdır. Özellikle de hidrojenin katı fazda depolanması yüksek miktarda enerjinin depolanıp taşınabilmesine olanak sağlamaktadır. Hidrojenin katı halde depolanabilmesi için ya depolama malzemesinin yüzeylerine fiziksel olarak tutunabilmesi ya da depolama malzemesiyle kimyasal bağ yapabilmesi gerekmektedir. Bu açıdan bakıldığında zaman yüksek yüzey alanı/hacim oranına sahip nanomalzemeler, hidrojenin tutunabileceği reaktif yüzey alanının fazla olması nedeniyle hem kapasite açısından hem de reaksiyonların kinetik özelliklerinin geliştirilmesi açısından daha avantajlıdır. Özellikle hidrojenin fiziksel tutunma yoluyla depolanabilmesi için nanogözenekli yapılar üzerinde yoğun bir çalışma vardır. Nanoyapıdaki malzemelerde hidrojen atomlarının reaksiyona girebilmek için

aşması gereken difüzyon mesafesi, yığın yapılarla kıyaslandığında oldukça düşüktür. Dolayısıyla hem daha fazla hidrojen atomu yapıya difüz edebilir hem de bu atomlar daha çabuk reaksiyona girebilirler. Bu durumda malzemelerin yığın yapılara göre daha iyi kinetik ve termodinamik özelliklere sahip olmasını sağlar. Nanoboyuttaki yapıların gren boyutları 100 nm'den daha büyük değildir. Nano boyuttaki malzemelerin daha reaktif olmasını sağlayan grenlerin içindeki ya da sınırlarındaki atomların sayısıdır. 10 nm çapındaki bir parçacığın atomlarının yaklaşık %30'u gren sınırlarındadır. 5 nm çapındaki parçacıklarda bu oran %50-60'a çıkabilir. Dolayısıyla nanomalzemeler yığın yapıdaki malzemelere oranla daha reaktiftirler. Bunların dışında depolama malzemeleri nanokatalizörlerle katkılanarak daha aktif hale getirilip hidrojen soğurma ve salma reaksiyonlarının kinetik özellikleri geliştirilebilmektedir (Leon, 2008 ; Luther, 2008; Niemann et al., 2008; Gross et al., 2011).

Katı fazda hidrojen depolama için kullanılan malzemelerin özellikleri, bu malzemelerin nanoboyutta sentezlenmesinin hidrojen depolama özelliklerinin geliştirilmesinde nasıl yararlar sağladığı ileriki bölümlerde daha detaylı olarak incelenecektir.

2.7 Hidrojen Depolama Yöntemleri

Hidrojen katı, sıvı ve gaz formda olmak üzere değişik yöntemler kullanılarak depolanabilmektedir. Her yöntemin kendine özgü karakteristik özellikleri vardır.

2.7.1 Gaz fazda depolama

Hidrojenin gaz olarak depolanabilmesi için hidrojen gazı yüksek basınçlı tanklara doldurulmalıdır. Kullanılan geleneksel tanklar hem çok yüksek basınçlara dayanıklı değildirler, hem de içlerinde depolanan hidrojenin ağırlığı sistemin toplam ağırlığına oranla oldukça düşük seviyelerdedir. Bu tanklar ağırlığın ve tank boyutlarının önemli olmadığı sabit sistemlerde kullanılabilir. Fakat bu tanklar gerek ağırlıkları, gerekse kapladıkları hacim dolayısıyla mobil uygulamalar için uygun değildirler. Yapılan çalışmalar sonucu kompozit malzemelerden üretilen ve 350 bar basınçta dayanıklı tanklar da hidrojen depolamak için kullanılmaya başlanmıştır. Bu tanklar ağırlıkça %10 civarında hidrojen depolayabilmektedirler. Dolayısıyla kapasite anlamında mobil uygulamalar için

daha uygun sistemlerdir (Kruse, 2002). Fakat bu tankların da hacimleri mobil uygulamalarda kullanılmayacak kadar büyüktür. 700 bar basınç altında hidrojenin depolanabileceği tanklar üzerine çalışmalar devam etmektedir. Eğer bu tanklar ticari olarak kullanıma uygun hale getirilebilirse mobil uygulamalarda kullanılabilme olasılıkları vardır. Bu kadar yüksek basınca dayanabilecek tankların üretimi için kompozit malzemeler kullanılmaktadır. Fakat bu malzemelerin hem düşük maliyetlerde üretilebilmesi, hem hafif olması, hem de maruz kalacağı mekanik kuvvetlere karşı çok dayanıklı olması gerekmektedir. Ayrıca tank üretiminde kullanılan malzemelerin, hidrojen ile girebileceği muhtemel reaksiyonlar incelenmeli ve bu reaksiyonların oluşması engellenmelidir. Aksi takdirde tanklar hidrojenle reaksiyona girerek kırılabilir bir hale gelebilirler ve bu durum da yüksek basınç altında çok tehlikeli durumlara yol açabilirler (Kruse, 2002; Leon, 2008). Genel olarak hidrojen depolama tankları, hidrojenin mobil uygulamalarda kullanılabilmesi için gereken özellikleri taşımaktan uzaktır. Ayrıca çok yüksek basınçlar altında çalıştıkları için her zaman risk taşıyan sistemlerdir.

2.7.2 Sıvı fazda depolama

Hidrojeni depolamanın bir başka yolu hidrojeni sıvı hale getirdikten sonra, ısı yalıtımı sağlanmış tanklarda depolamaktır. Bu depolama yönteminde birim hacimde daha fazla hidrojen depolanabildiğinden, gaz fazda depolamaya göre mobil uygulamalar için daha uygun bir yöntemdir. Hidrojenin sıvılaştırılabilmesi için 20,3 K sıcaklığa kadar soğutulması gerekmektedir. Fakat bu soğutma işlemi için, hidrojenin sıvılaştırıldıktan sonra yakıt olarak kullanılmasından elde edilecek enerjinin yaklaşık %30-40'ı kadar enerji harcanmaktadır. Bu durum da kullanılan yöntemi verimsiz hale getirmektedir. Ayrıca düşük sıcaklıktaki sıvı hidrojen taşıma esnasında buharlaşarak kayıplara neden olmaktadır ve hidrojeni uzun süre sıvı fazda tutabilmek zordur. Depolama kapasitesi bakımından gaz fazda depolamaya göre daha avantajlı bir yöntem olsa da, hidrojenin sıvı fazda depolanıp günlük hayattaki uygulamalarda yakıt olarak kullanılabilmesi için aşılması gereken problemler bulunmaktadır (Kruse, 2002; Leon, 2008).

2.7.3 Katı fazda depolama

Hidrojen gaz ve sıvı fazın yanında katı olarak da depolanabilmektedir. Bu yöntem hem yüksek basınçlarda çalışılmadığı için daha güvenlidir hem de birim hacimde

ağırlıkça daha fazla hidrojen depolanabilmesinden dolayı mobil uygulamalar için daha uygun bir yöntemdir. Basıncılı tanklarda, hacimsel olarak 33 kg/m³, sıvılaştırma yöntemi ile ise 70 kg/m³ kapasiteyle hidrojen depolanabilmektedir. Hidrojen katı olarak depolandığında ise 150kg/m³ kapasiteye ulaşabilmektedir (Züttel et al., 2008). Hidrojen katılarda fiziksel depolama ve kimyasal depolama adı altında iki farklı mekanizma ile depolanabilir.

2.8 Katılarda Fiziksel Depolama

Fiziksel depolama mekanizması, hidrojenin depolanacağı malzemede, kimyasal bağ yapmadan, moleküler olarak soğurulması sürecidir. Bu soğurulma esnasında hidrojen moleküler yapısını korur ve atomlarına ayrılmaz. Soğurulma olayı, soğurucu malzemenin yüzeyindeki atomlar ile hidrojen molekülleri arasındaki zayıf van der Waals kuvvetleri yardımıyla, hidrojen moleküllerinin soğurucu yüzeye tutunmasıyla meydana gelmektedir. Bu sürece adsorpsiyon aşaması da denmektedir.

Soğurucu katı yüzey ve hidrojen molekülleri arasındaki etkileşim esnasında oluşan potansiyel enerji değişimi, Lennard-Jones eşitliği ile ifade edilir.

$$V_{LJ} = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{R} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{R} \right)^6 \right] \quad (2.2.)$$

Bu ifadede ε , potansiyel kuyusunun derinliğini, R , hidrojen molekülü ile yüzey atomları arasındaki mesafeyi, σ , potansiyel enerjinin sıfır olduğu R mesafesini ifade etmektedir. Bu eşitlikten de görüldüğü gibi hidrojen molekülü ile yüzey atomları arasındaki etkileşimde iki tür kuvvet belirleyici olmaktadır. Çekici kuvvetler ve itici kuvvetler. Hidrojen molekülleri ve soğurucu yüzeydeki atomlar birbirlerine yaklaştıkça birbirleriyle etkileşmeye başlarlar ve bu etkileşim sonucu elektron yükü dağılımlarında dalgalanmalar oluşmaya başlar ve elektronlarda kutuplaşma gözlenir. Bu kutuplaşma sonucunda da dipoller oluşur. Oluşan dipoller, atom ve moleküller arasında dipol-dipol çekimlerine neden olur. Bu etkileşim sonucunda da uzun mesafeli çekici kuvvetler ortaya çıkar. Bu kuvvetler aynı zamanda van der Waals kuvvetleri olarak da adlandırılmaktadır. Çekici kuvvetler Lennard-Jones eşitliğinde, parçacıklar arası mesafenin -6'ıncı kuvvetiyle orantılı olarak azalacak şekilde ifade edilen kısımdır. Hidrojen molekülü ve yüzey atomları arasındaki

mesafe yeteri kadar azalınca, molekül ve atomların elektronları çakışmaya başlar ve bir itme kuvveti ortaya çıkar. İtici kuvvetler Lennard-Jones eşitliğinde parçacıklar arası mesafenin -12 'inci kuvvetiyle orantılı olarak azalacak şekilde ifade edilen kısımdır. İtici ve çekici kuvvetlerden dolayı oluşan potansiyel enerjiler bir araya geldiğinde bir potansiyel enerji eğrisi oluştururlar. Bu eğride enerjinin minimum olduğu mesafede hidrojen molekülleri soğurucu yüzeye tutunabilmektedirler (Züttel, 2004; Züttel et al. 2008; Varin et al., 2009; Garcia-Martinez, 2010; Hirscher, 2010)

Hidrojen molekülü, en küçük moleküldür, sadece iki elektronu bulunmaktadır ve kutuplanması zor bir moleküldür. Aynı zamanda soğurucu yüzeydeki atomlar ile arasındaki, kutuplanmasını sağlayabilecek kuvvetler yeterince güçlü değildir. Dolayısıyla soğurucu ve hidrojen molekülü arasındaki etkileşim, geçici olarak indüklenmiş dipollerin sağladığı zayıf kuvvetlerden oluşmaktadır. Bu kuvvetler ile sağlanan tutunmanın enerjisi yaklaşık 3-6 kJ/mol mertebesindedir. Moleküller ve atomlar arası etkileşimin ve bağın zayıf olmasından dolayı fiziksel soğurma işlemi kriyojenik sıcaklıklarda gerçekleştirilebilmektedir (Thomas, 2007).

Fiziksel soğurma tekrarlanabilir bir süreçtir. Yani hidrojen bu yöntemle defalarca, ardı ardına, kayıpsız bir şekilde soğurularak salınabilir. Ayrıca moleküller soğurma sürecinde aktivasyon enerjisine ya da moleküller hidrojenin atomik yapıya geçebilmesi için gerekli olan enerjiye gerek duyulmamaktadır. Bu durumda malzemelerin soğurma ve salma kinetiklerinin oldukça hızlı olmasını sağlamaktadır. Reaksiyon kinetiğinin hızlı olması ve tekrarlanabilir olması bu yöntemi mobil uygulamalar için avantajlı hale getirmektedir. Ancak yöntemin sadece kriyojenik sıcaklıklarda çalışabilmesi bu yöntemin önündeki en büyük engeldir (Hirscher, 2010). Bunun yanında, fiziksel soğurma olayında hidrojen molekülleri, soğurucu malzemenin sadece yüzeyinde tutunabildiği ve yapının içine giremediği için yüksek yüzey alanına sahip malzemeler kullanılması gerekmektedir.

Karbon nanotüpler, zeolitler, metal-organik yapılar, grafit nanofiberler bu yöntemle hidrojen depolamak için kullanılan malzemelerdir (Hirscher, 2010).

2.9 Katılarda Kimyasal Depolama

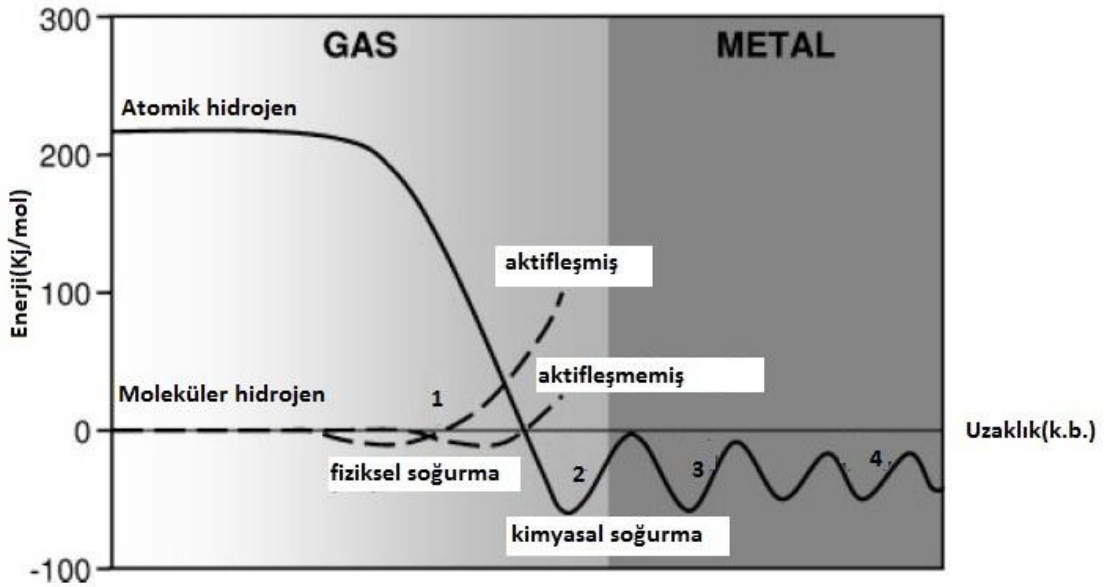
Hidrojen, katılarda fiziksel olarak soğurularak depolanabileceği gibi kimyasal olarak soğurularak da, yani hidrojen atomları ile depolama malzemesi arasında kimyasal bağ oluşturularak da depolanabilir. Bu tarz yapılara hidrit denir. Hidrit oluşma reaksiyonu eşitlik 2.3'de verildiği gibidir.



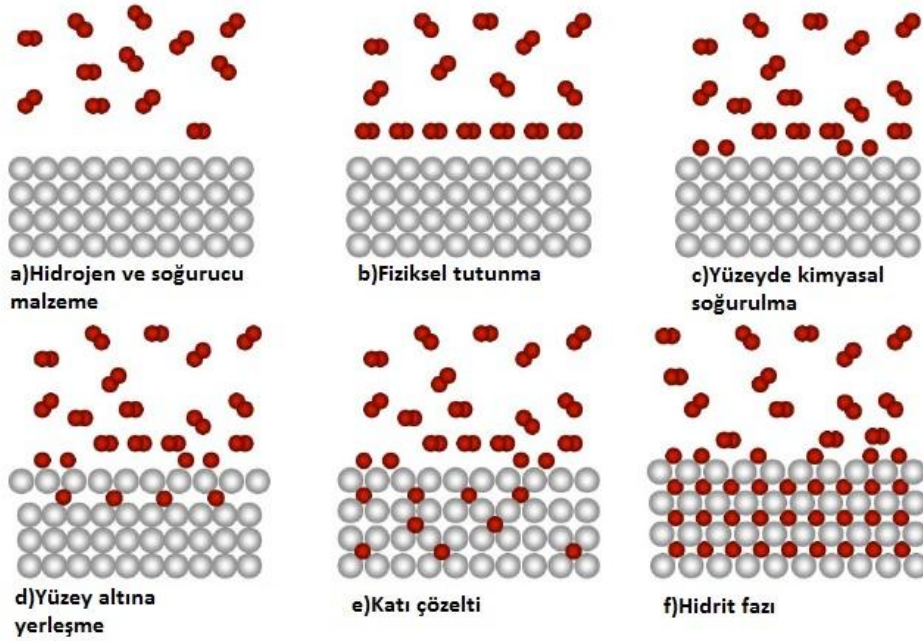
Burada Q reaksiyon esnasında açığa çıkan ısıdır. Eşitlikten de görüldüğü gibi hidritleşme reaksiyonu yani hidrojenin depolanması ekzotermik bir olaydır. Hidritleşme aynı zamanda tersinir bir reaksiyondur ve uygun koşullar sağlanırsa depolanan hidrojen tekrar yapıdan dışarı salınabilir. Hidrojenin salınması ise endotermik bir olaydır.

Hidrojenin bir yapıda kimyasal bağ yaparak depolanması olayını Lennard-Jones potansiyel eğrilerine bakarak daha iyi anlayabiliriz (Şekil 2.4). Şekilde atomik ve moleküler hidrojenin başlangıçtaki potansiyel enerjileri görülmektedir. Hidrojen molekülleri malzemenin yüzeyine yaklaştıkça oluşan etkileşimler sonucu potansiyel enerjileri fiziksel tutunma için gerekli olan minimum değere ulaşır ve bu noktada moleküllerin fiziksel tutunması yani adsorpsiyon olayı gerçekleşir. Bu aşamadan sonra moleküller yüzeye doğru hareket etmeye devam ettiklerinde, potansiyellerinde bir artma gözlenir. Belli bir noktaya gelindiğinde hidrojen molekülünün potansiyeli ile, atomik hidrojenin potansiyeli çakışır. Bu noktada ayrışma olayı gerçekleşir ve hidrojen moleküler yapıdan atomik yapıya geçer. Hidrojenin moleküler yapıdan atomik yapıya geçişi için iki durum söz konusudur. Birinci durumda hidrojen molekülleri geçiş için bir enerji bariyeri ile karşılaşmazlar. Yani atomik ve moleküler hidrojenin potansiyellerinin çakıştığı nokta, gaz fazındaki hidrojen molekülünün enerjisiyle eşit ya da daha düşük bir düzeydedir. Bu durumda kimyasal soğurmanın oluşması ihtimali istatistiksel olarak daha yüksektir ve bu durum aktifleşmemiş fiziksel soğurma olarak adlandırılır. Atomik yapıya geçiş için olası ikinci durum ise moleküler hidrojen ile atomik hidrojenin potansiyellerin, gaz fazındaki hidrojen molekülünün potansiyelinden daha büyük değerlerde çakışmasıdır. Bu durumda hidrojen moleküllerinin aşması gereken bir

enerji bariyeri vardır ve sadece bu bariyeri aşabilen moleküller atomik yapıya geçebilirler. Aşılması gereken bu enerji bariyeri moleküllerin fiziksel soğurulma durumunda kalma olasılığını artırır. Bu durum ise aktifleşmiş fiziksel soğurma olarak adlandırılır. Hidrojenin atomik yapıya ayrışmasından sonra hidrojen atomları soğurucu malzemenin yüzeyinde kimyasal olarak soğurulmaya başlarlar. Kimyasal soğurma, soğurucu ve soğurulan maddenin yeni bir kimyasal bileşik oluşturması anlamına gelmektedir. Yüzeydeki soğurulma olayından sonra hidrojen atomları önce yüzeyin altındaki boşluklara yerleşmeye başlarlar. Daha sonra da yapının içine doğru difüz etmeye başlarlar ve yapı içindeki boşluklara yerleşirler. Difüzyon olayı ilk başladığında yapı katı bir çözelti halindedir. Bu aşama α fazı olarak adlandırılmaktadır. Fakat yapının içindeki hidrojen yoğunluğu arttığı zaman bileşik oluşmaya başlar ve yeni bir faz oluşur. Böylece hidrit yapı meydana gelir. Oluşan yeni fazın kristal yapısı soğurucu malzemenin başlangıçtaki yapısından farklıdır. Bu aşamaya ise β fazı olarak isimlendirilmektedir (Şekil 2.5.) (Wagemans, 2006; Berube et al., 2007; Araujo, 2008; Jang, 2011; Meng, 2011).



Şekil 2.4. Soğurucu malzemeye hidrojen bağlanması sürecinin Lennard-Jones potansiyel eğrisi: 1)Aktifleşmiş ve aktifleşmemiş fiziksel soğurulma süreci. 2)Atomik yapıya ayrışma ve yüzeyde kimyasal soğurulma süreci.3)Yüzeyin altına geçiş ve 4)difüzyon süreci(Berube et al., 2007)



Şekil 2.6. Hidrojenin kimyasal olarak depolanması (absorpsiyon) (Ranjbar, 2010)

olmasından dolayı bu şekilde oluşan hidritlerin mobiliteleri düşük seviyededir. (Ma, 2008; Garcia-Martinez, 2010). Kovalent hidritler S, Si, C, B gibi ametal ya da yarı metal gibi malzemelerle oluşturulurlar. LaNi_5H_6 , $\text{PdH}_{0,6}$, FeTiH_2 gibi metalik hidritler ise, hidrojen ile geçiş metalleri ya da nadir toprak metalleri arasındaki metalik bağ ile oluşurlar (Garcia-Martinez, 2010). NaAlH_4 , Na_3AlH_6 gibi üçlü hidrit yapılarında ise, hidrojen Al ile kovalent olarak bağlanarak, $[\text{AlH}_4]$, $[\text{AlH}_6]^{-3}$ kompleks anyonlarını oluşturur. Bu anyonlar ise Na^+ ile iyonik bağ yaparlar. Bu tür yapılara ise kompleks hidritler denir (Ma, 2008).

Hidrit yapıların enerji kaynağı olarak kullanılabilmesi için oda koşullarına yakın sıcaklık ve basınçlarda çalışabilmeleri önemli bir parametredir. Amerikan Enerji Bakanlığı'nın 2015 yılına kadar belirlediği hedeflere göre ideal bir katı fazda depolama malzemesi 85°C ve 12 bar değerlerinde çalışabilmelidir (USDOE, 2009). Bu koşullar altında hidrojeni tersinir olarak salıp, soğurabilen hidritler mevcuttur fakat bunlar genellikle ağır geçiş metalleri ile bağ yaparak oluşturulduğu için, ağırlıkça yüzde olarak depoladıkları hidrojen miktarı %3'ün altında kalmaktadır. Depolama kapasitesi daha yüksek olan hidrit yapılar da bulunmaktadır. Fakat bu yapılar da oda koşullarında kararlıdır ve hidrojeni salmaları ve tekrar soğurabilmeleri için yüksek sıcaklıklara çıkılması ve yüksek

hidrojen basıncı uygulanması gerekmektedir. Kompleks hidritler, basit metal hidrit yapılarına göre daha yüksek kapasitelerde hidrojen depolayabilmektedirler. Fakat bu yapıların da bazıları yeterli tersinir özelliklere sahip değildirler. Ayrıca bu yapılarda hidrojen depolayabilmek için yüksek basınç ve sıcaklıklara ihtiyaç duymaktadırlar ve oda koşullarında kararlı oldukları için hidrojen salabilmek için yine yüksek sıcaklıklara ihtiyaç duymaktadırlar. Ayrıca bu yapıların hidrojen soğurma ve salma reaksiyonları da yavaş ilerlemektedir (Garcia-Martinez, 2010; Jain et al. 2010). Bazı hidrit yapılarının hidrojen depolama kapasiteleri ve çalışma sıcaklıkları Çizelge 2.3’de görülmektedir.

Çizelge 2.3 Bazı hidritlerin hidrojen depolama özellikleri (Jang, 2011)

HİDRİT	Teorik olarak depolayabileceği maksimum hidrojen miktarı(%ağırlık)	Hidrojen salımı için gerekli sıcaklık aralığı(°C)
LiBH ₄	18,4	~470
Mg(BH ₄) ₂	14,9	~300
NaBH ₄	10,6	400-600
LiAlH ₄	10,6	110-260
Mg(AlH ₄) ₂	9,3	110-160
MgH ₂	7,6	300-400
NaAlH ₄	7,5	230-250

2.11 Hidrit Yapıların Özellikleri

Hidritlerin oluşum reaksiyonlarını daha iyi anlayabilmemiz ve bu reaksiyonların özelliklerini geliştirerek hidrit yapıların günlük hayatta enerji kaynağı olarak kullanılabilmesini sağlayabilmemiz için bu yapıların termodinamik ve kinetik

karakteristiklerini anlamamız gerekmektedir. Bu doğrultuda öncelikle hidrit oluşumunun termodinamik özelliklerine bakabiliriz.

Hidrit bir yapının oluşması kimyasal bir reaksiyon sonucunda gerçekleşmektedir. Dolayısıyla reaksiyonun oluşma entalpisinin (ΔH) incelenmesi gerekir. Hidritlenme reaksiyonunun termodinamik özelliklerini anlamak için genellikle basınç-kompozisyon eşsıcaklık eğrileri (PCI) ya da diğer adıyla basınç-kompozisyon-sıcaklık eğrilerinden (PCT) faydalanılır. Şekil 2.7'ki PCT eğrisini üç kesime ayırarak inceleyebiliriz. Birinci kesimde yapı içindeki hidrojen konsantrasyonu düşüktür. Bu aşamada hidrojen soğurucu malzemenin örgüsü içinde çözülmüştür ve α fazı dediğimiz katı çözelti oluşmuştur. Bu aşamada soğurucu katı malzemenin kristal yapısında bir değişiklik olmamıştır.

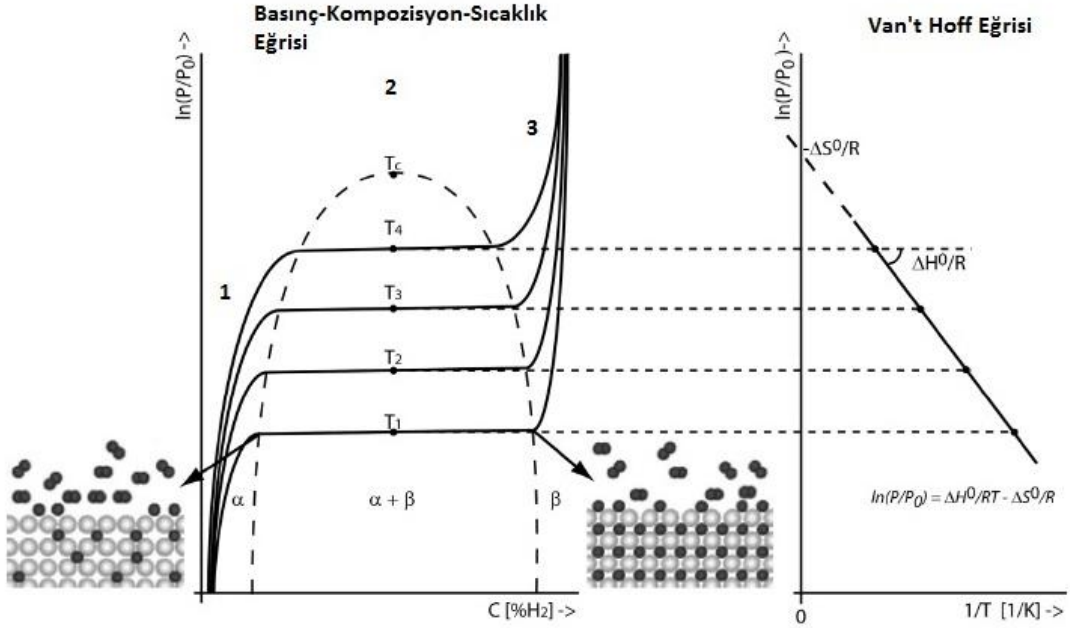
Yapıdaki hidrojen konsantrasyonu belli bir seviyeye geldikten sonra, hidrojen atomları örgü içinde kimyasal bağ yapmaya başlarlar ve β fazı oluşmaya başlar. Bu aşama eğrinin ikinci kesimini oluşturur. Bu kesimde basınç eğrisinde bir plato bölgesi gözlemlenir. Bu bölgede yapıda hem α hem de β fazından oluşan bir karışım bulunmaktadır. Plato ya da denge aşamasındaki basınç değerinin sıcaklığa bağlı ifadesi Van't Hoff eşitliği ile verilir.

$$\ln \frac{P}{P_0} = \frac{\Delta H}{RT} - \frac{\Delta S}{R} \quad (2.4.)$$

Bu ifadede P_0 , atmosfer basıncı, ΔH ve ΔS ise hidrojen soğurma ve salma reaksiyonları esnasındaki, entalpi ve entropi değişimini göstermektedir. T mutlak sıcaklık, R ise gaz sabitidir. Eğer PCT eğrisindeki plato basınçlarının logaritmik değerlerine karşı, her bir eğrinin elde edildiği sıcaklığın tersini içeren bir grafik çizersek Van't Hoff eğrisini elde etmiş oluruz (Şekil 2.7). Van't Hoff eğrisinin eğimi ise bize malzemenin hidrojen soğurma ve salma reaksiyonunun entalpisini verir.

PCT eğrisinin üçüncü kısmında ise yapı tamamen β fazına geçmiştir ve bu aşamadan sonra basınçla beraber hidrojen konsantrasyonu artabilir. Fakat bu aşamadan sonra uygulanan yüksek basınç nedeniyle yapıda bozulmalar meydana gelebilir. Dolayısıyla hidrit yapıların ideal olarak çalışabileceği bölge plato bölgesidir.

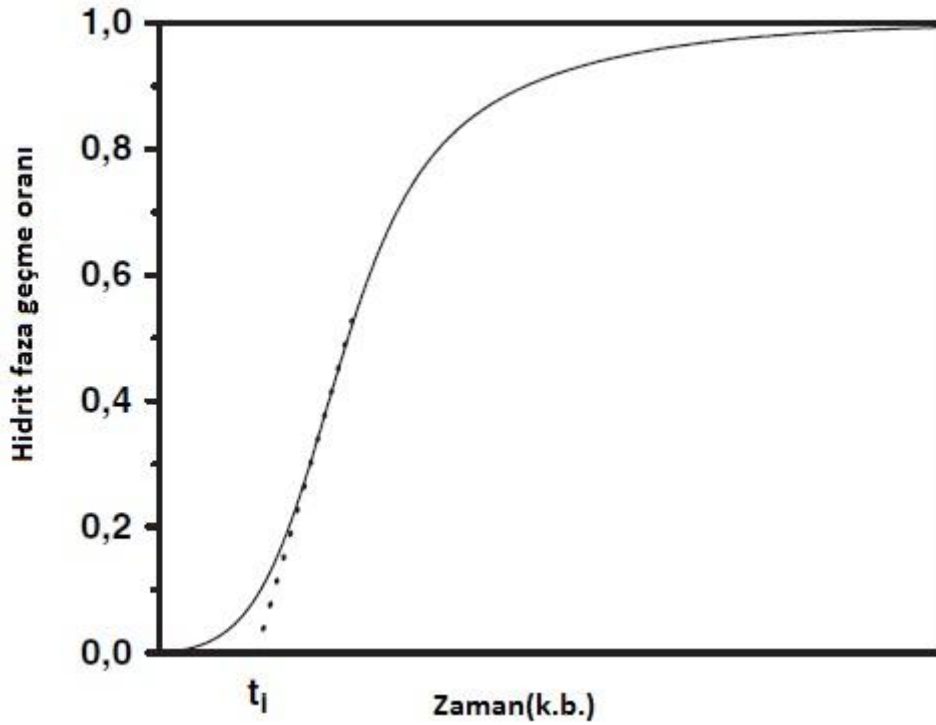
PCT eğrisinin plato bölgesinden elde ettiğimiz entalpi değeri, depolama malzemesi ile hidrojen atomu arasında oluşan bağın kararlılığını belirten bir ifadedir. Aynı zamanda termodinamik özelliklerini de belirleyen bir faktördür. Yapının çalışma sıcaklığı reaksiyonun entalpi değerine bağlıdır. Entropi ifadesi ise moleküler hidrojenin katı içinde atomik olarak çözünmesini ifade eder ve çoğu hidrit yapı için sabit bir değerdir (Berube, 2007; Leon, 2008; Varin et al., 2009).



Şekil 2.7. Basınç-Kompozisyon-Sıcaklık eğrisi ve Van't Hoff eğrisi (Wagemans, 2006)

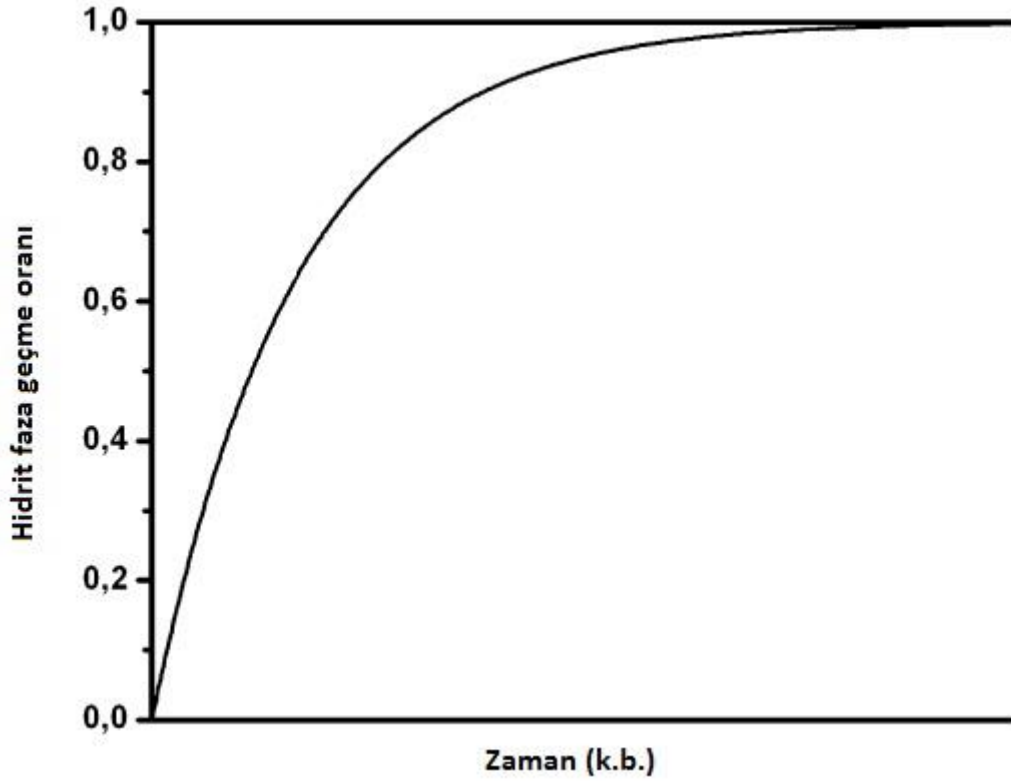
Hidritlenme reaksiyonlarının incelenmesi gereken bir başka özeliği ise kinetik özelliklerdir. Hidritlenme süreci gaz halindeki hidrojen moleküllerinin önce atomik faza geçip, daha sonra yapının içine girerek kimyasal bağ yapmasıyla sonuçlanan karmaşık bir süreçtir. Bu karmaşık süreçte bazı adımlar yavaş ilerlemekte ve reaksiyonu yavaşlatmaktadırlar. Bu adımlara reaksiyon hızını sınırlayan adımlar denmektedir. Bu reaksiyonlar için, malzemenin zamana bağlı olarak hidrit yapıya dönüşümünü gösteren kinetik eğriler deneysel olarak elde edilebilir. Bu eğrilerin basınç ve sıcaklıkla olan ilişkisi incelenerek tepkime hızını sınırlayan adım anlaşılabilir. Tepkimenin entalpisi, hidrit fazın ısıl iletkenliği, parçacık boyutu, malzeme yüzeyinin özellikleri, malzemenin saflığı gibi faktörler reaksiyon hızı üzerinde etkili olmaktadır.

Kinetik eğriler bize iki tür bilgi vermektedir. Şekillerini inceleyerek kalitatif ve eğimlerini inceleyerek kantitatif bilgi elde edebiliriz. Şekil 2.8'deki eğriye baktığımızda, sigmoid yapısı bize hidrit fazın çekirdeklenmesinin yavaş bir şekilde olduğunu göstermektedir. Reaksiyonun maksimum hızı, eğrinin kıvrılma noktasındaki eğime karşılık gelmektedir. Kıvrılma noktasına çizilen teğetin, yatay eksenini kestiği nokta ise hidrit fazın çekirdeklenmesi, yani bu fazın oluşumunun ilk aşamasının meydana gelmesi için gerekli süreyi göstermektedir (t_i). Bu aşamadan sonra çekirdek hızlı bir şekilde büyümekte yani yapının geri kalanı da hidrit faza geçmektedir. Bu tarz bir eğri genelde malzemenin ilk kez hidrojen soğurduğu reaksiyonda gözlemlenir.



Şekil 2.8. Hidrit fazın çekirdeklenmesini ve artışının gösteren kinetik eğri (Leon, 2008)

Bir diğer kinetik eğri türü ise şekil 2.9'da görülmektedir. Bu eğrinin eğimi zamanla azalmaktadır. Bu durumda reaksiyon malzemenin yüzeyinin tamamında gerçekleşmektedir ve başlangıçtaki eğim yüzeyde oluşan hidrit fazı göstermektedir.



Şekil 2.9. Malzeme yüzeyinin tamamında gerçekleşen hidritlenme reaksiyonunun kinetik eğrisi(Leon, 2008)

Kinetik eğrilerin karakteristik özellikleri incelenerek reaksiyonun hızını sınırlayan adım bulunabilir. Bu aşamda hidrojen soğurma reaksiyonunun farklı adımlarını açıklamak için önerilen üç adet model bulunmaktadır. Bunlar yüzey reaksiyonu, Johnson-Mehl-Avrami(JMA) ve azalan hacim modelleridir. Bu üç modelde de tepkimeye girme oranı zamana bağlı olarak verilmektedir. Yüzey reaksiyonu modelinde en yavaş adım kimyasal soğurma aşamasıdır ve reaksiyona girme oranı ile zaman birbirine lineer olarak bağımlıdır.

$$\alpha = kt \quad (2.5.)$$

JMA modelinde ise çekirdeklenme ve büyüme hem malzemenin yüzeyinde hem de yapının içinde rastgele başlamaktadır. Reaksiyona girme oranı ile zaman arasındaki bağıntı şu şekildedir:

$$[-\ln(1 - \alpha)]^{1/n} = kt \quad (2.6.)$$

Bu eşitlikte n büyümenin boyutuna bağlı olarak değişmektedir. n=3 durumunda 3 boyutlu, n=2 durumunda ise iki boyutlu büyüme gerçekleşmektedir. Azalan hacim modelinde ise reaksiyon yüzeyde başlamaktadır. Bu modelin ifadesi ise,

$$1 - (1 - \alpha)^{1/n} = kt \quad (2.7.)$$

şeklinde verilmektedir. Burada n yine büyümenin boyutuna bağlı olarak değişmektedir (Leon, 2008, Varin et al., 2009).

Hidrit yapıların hem hidrojen soğurma hem de salma reaksiyonlarının kinetik ve termodinamik özellikleri, bu yapıların günlük hayatta enerji kaynağı olarak kullanılabilmesi için oldukça büyük öneme sahiptirler. Bu nedenle bu özelliklerin geliştirilebilmesi gerekmektedir. Fakat bunların yanında hidrit yapıların bir başka önemli özellikleri ise hidrojen depolama kapasiteleridir.

Katı fazda hidrojen depolama malzemelerinin hidrojen depolama kapasiteleri pek çok farklı şekilde ve farklı birimlerde verilebilmektedir. Bu tez çalışması kapsamında malzemelerin depolama kapasiteleri, hidrojenin ağırlığının malzemenin toplam ağırlığına oranıyla belirlenen ağırlık yüzdesi biriminde verilecektir. Buna göre bir malzemenin hidrojen kapasitesi(H_k) şu şekilde ifade edilir:

$$H_k = \frac{\text{Yapıdaki hidrojenin ağırlığı}}{\text{Hidrit yapının toplam ağırlığı}} \times 100 \quad (2.8.)$$

Bu ifadede dikkat edilmesi gereken önemli bir nokta, payda kısmında hem hidrojeni soğuran malzemenin ağırlığı, hem de soğurulan hidrojenin ağırlığının toplamından oluşan hidrit yapının toplam ağırlığının yazılması gerektiğidir.

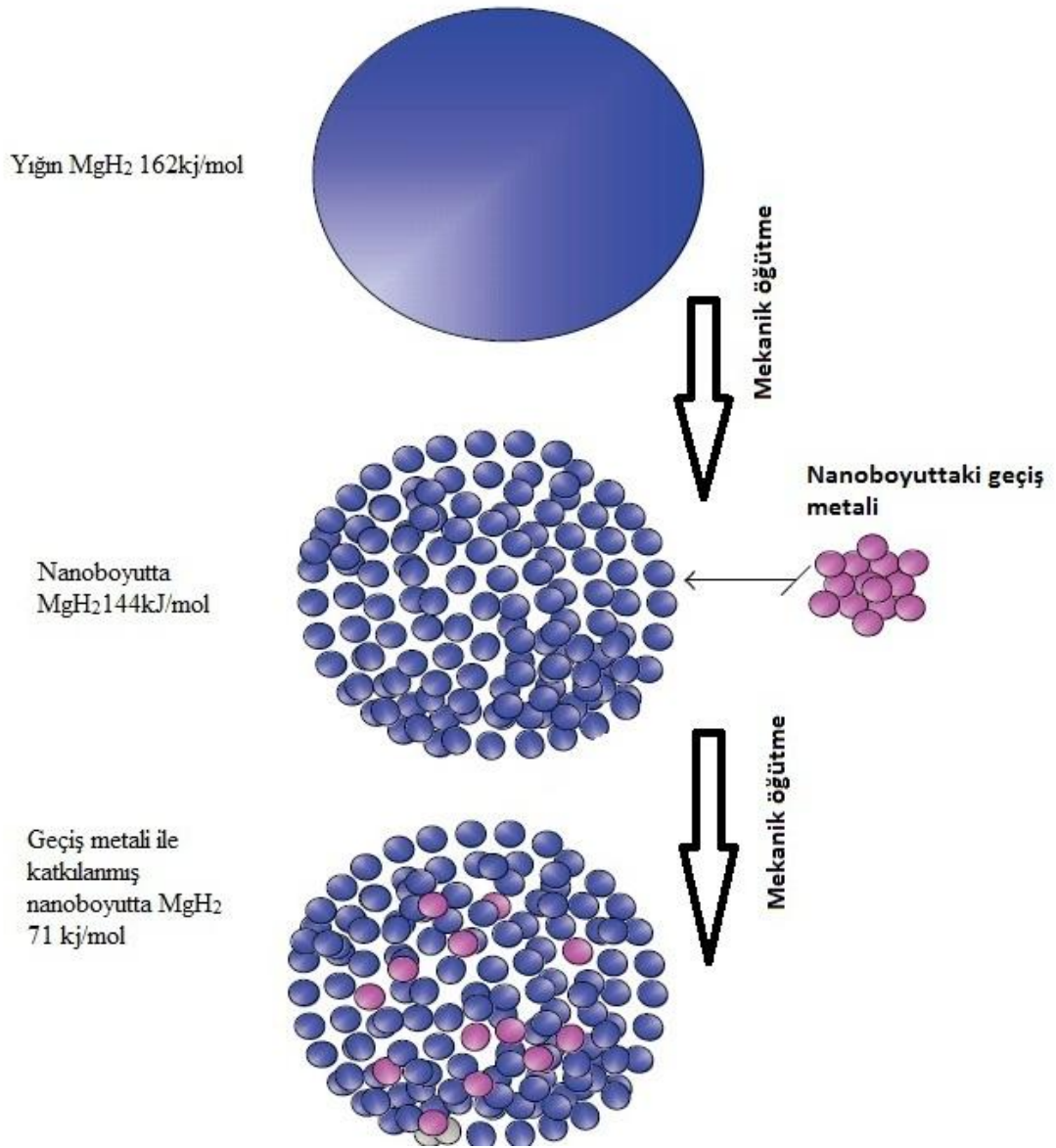
2.12 Hidrit Yapıların Özelliklerinin Geliştirilmesi

Hidrojenin, depolama malzemesine kimyasal olarak bağlanması sonucu yüksek kapasitelerde hidrojen depolanabilmektedir. Fakat depolanan hidrojenin yakıt olarak kullanılabilmesi için yeniden salınması gerekmektedir ve hidrojenin yapı içinde oluşturduğu güçlü bağların tekrar kırılması zorunluluğu ortaya çıkar. Fakat oluşan bağlar güçlü olduğu için hidrit yapılar oldukça kararlıdır. Dolayısıyla kararlı yapının bozulması ve kimyasal bağların kırılabilmesi için hidrit yapı yüksek sıcaklıklara ısıtılmalıdır. Hidrit yapılar enerji kaynağı olarak kullanılan

malzemelerdir, fakat hidrojeni salabilmek için yüksek sıcaklıklara ısıtılması esnasında harcanan enerji bu enerji kaynağının verimini azaltmaktadır. Ayrıca bir malzemenin hidrojeni kimyasal olarak soğurabilmesi için, hidrojenle kimyasal bağ oluşturması yani kimyasal bir reaksiyon gerçekleştirmesi gerekmektedir. Her kimyasal reaksiyon gibi hidrit oluşumunun da bir oluşma entalpisi vardır ve bu entalpi nedeniyle hidrit yapının oluşabilmesi için de yine hidrojen salma olayında olduğu gibi malzemenin ısıtılması gerekmektedir. Bu durum da yine enerji kaybına neden olmaktadır. Dolayısıyla bu yapıların oda sıcaklığına yakın koşullarda hidrojen soğurup tekrar salabilecek şekilde termodinamik özelliklerinin geliştirilmesi gerekmektedir.

Bu sorunu çözebilmek için yapılabilecek yaklaşımlardan bir tanesi yapıya yeni kimyasallar katmaktır. Bu konuda üzerinde en çok çalışılan malzemelerden bir tanesi MgH_2 'dir. Bu yapı Si ile birlikte öğütüldüğünde, yapının daha az kararlı bir hale geldiği ve hidrojeni daha kolay saldığı gözlenmiştir. Fakat hidrojen saldıktan sonra Mg'un Si ile yeni bir yapı oluşturduğu ve yapı tekrar hidrojen soğurduğu zaman kapasitesinin daha düşük olduğu gözlemlenmiştir (Vajo et al., 2004). Bununla beraber malzemelerin nanoboyutta sentezlenmesi sonucunda yapıların yüzey alanı artmaktadır ve yapıda gren duvarları oluşmaktadır. Malzemenin yüzey alanının artması ve gren duvarları oluşumu yapının oluşma entalpisini düşürerek daha kolay hidrojen soğurmasını ve salmasını sağlamaktadır (Berube et al. 2007).

Boyutun hidrojen salma reaksiyonları üzerindeki etkisini gözlemleyebilmek için yapılan bir başka çalışmada, yığın haldeki MgH_2 nanoboyuta indirilmiştir. Bu çalışmanın bir sonraki aşamasında ise yapı nanoboyutta bir katalizör ile katkılandırılmıştır. Çalışmanın sonucunda nanoboyutaki ve katalizör katkılı MgH_2 'nin daha az kararlı olduğu ve hidrojeni daha düşük sıcaklıklarda saldığı gözlenmiştir. Dolayısıyla MgH_2 'nin hidrojen soğurma ve salma reaksiyonlarındaki aktivasyon enerjisinin boyut küçüldükçe ve yapıya katalizör girdikçe azaldığı anlaşılmaktadır (Şekil 2.10). Ayrıca malzemeleri nanoboyuta indirirken mekanik öğütme yöntemi kullanılmıştır ve bu yönteminde ortaya çıkan sonuçlar üzerinde etkisi bulunmaktadır (Niemann et al., 2008).



Şekil 2.10. MgH_2 nin aktivasyon enerjisinin parçacık boyutu ve katalizör etkisi ile değişimi (Niemann, 2008)

Hidrit yapıların enerji kaynağı olarak kullanılabilmesinin önündeki bir başka engel ise hidritlenme reaksiyonlarının yavaş olmasıdır. Dolayısıyla bu sistemlerin kinetik özelliklerinin de geliştirilmesi gerekmektedir.

Nanoboyutta sentezlenen hidritlerin reaksiyon kinetiklerinin yığın yapılara göre daha hızlı olduğu gözlenmiştir (Zaluska et al., 2001). Reaksiyon kinetiğinin etkileyen faktörlerden en belirleyici olan iki adım hidrojenin atomik yapıya ayrışması ve hidrojen atomlarının yapı içine difüz etmesidir. Hidritlenme reaksiyonunda, reaksiyon hızı, hidrojenin ayrıştığı ve yapının içine difüz ettiği

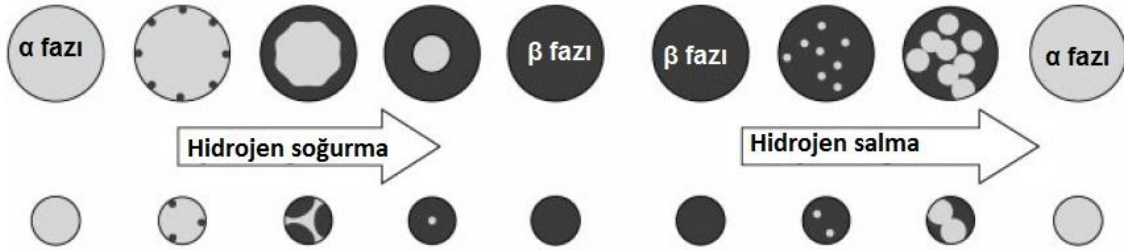
aşamalar ile β fazının oluştuğu aşamalar arasında değişmektedir. Hidrojen salımı reaksiyonlarında da yine hidrojen atomlarının yapıdan dışarı doğru difüz ettiği aşamalar reaksiyonu yavaşlatmaktadır. Nanoyapılar yapısal özellikleri nedeniyle hidritlerin önündeki kinetik engellerin aşılmasına yardımcı olabilecek malzemelerdir(Berube et al., 2007).

Nanoyapılarda yığın malzemelere oranla daha fazla aktif yüzey alanı bulunmaktadır. Hidrojen molekülü ise atomik yapıya ayrışabilmek için yüzeyle etkileşime girmek zorundadır. Dolayısıyla hidrojen molekülünün ayrışabileceği daha çok aktif alan olması ayrışma sürecini hızlandırır. Ayrıca yapıya eklenebilecek bazı yüzey katalizörleri de bu süreci hızlandırabilir. Yüzey katalizörleri yayılma olarak bilinen bir süreç sonucunda hidrojenin atomik yapıya ayrışmasına yardımcı olurlar(Mitchell et al., 2003). Yayılma sürecinde hidrojen, yüzeydeki reaktif metal üzerinde ayrışır. Bazı hidrojen atomları katalizöre tutunurken bazıları önce katalizörün altındaki yüzeye devamında da yapının içine difüz ederler. Özellikle metal yapıların yüzeyleri, hızlı bir şekilde oksit tabakasıyla kaplanmaktadır ve yüzeyin bu şekilde kaplanması hidrojenin yüzeyde ayrışmasını zorlaştırmaktadır. Bu durum yapıyı aktif hale getirmek için ekstra bir aktivasyon enerjisi gerekliliğini ortaya çıkarmaktadır. Yüzey katalizörleri hidrojenin bu durumdan etkilenmeden yapı içine difüz edebilmesine de yardımcı olmaktadır(Zaluski et al., 1997).

Hidrojen atomunun yapı içinde daha kolay difüz ederek ilerlemesini kolaylaştıran etkenlerden bir tanesi de malzemenin hacminde meydana gelen artıştır. Eğer kristal yapı içinde bir zorlanma ve hacimde büyüme meydana gelirse yapı ile hidrojen atomları arasında daha zayıf bağlanmalar meydana gelir. Bağlanmanın zayıf olması durumunda da atomlar tutundukları bir yerden başka bir yere daha kolay atlayabilirler, hidrojen atomlarının α fazı oluşturacak şekilde çözünmeleri daha hızlı gerçekleşir ve yapı α fazına doyduktan sonra hidrit fazı çekirdeklenmeye başlar(Zaluski et al., 1997).

Difüzyonu zorlaştıran etmenlerden bir tanesi de, β fazının çekirdeklenmeye başladıktan sonra α fazındaki yapı ile aralarında ara yüzeyler oluşmasıdır. Hidrojen atomlarının ancak bu ara yüzeyleri aşarak β fazında çekirdeklenebilir ve hidrit fazın oluşumunu devam ettirebilirler. Bu süreç ise yine reaksiyon hızını

yavaşlatır. Yapıda oluşan çatlaklar, örgü kusurları, dislokasyonlar β fazının yapı içinde heterojen bir şekilde çekirdeklenmesini sağlayarak reaksiyon kinetiği üzerinde olumlu bir etki oluşturabilirler(Berube et al., 2007). β fazının oluşmaya başladıktan sonra yapının içerisine hidrojen atomlarının difüz etmesini engelleyecek şekilde hidrit tabakaları oluşturma süreci şekil 2.11’de görülmektedir. Hidrojen atomunun β fazı içindeki difüzyon hızı α fazındaki hızına oranla oldukça düşüktür ve bu durum reaksiyonu yavaşlatmaktadır. Ancak hidrojen atomlarının β fazına geçerken izledikleri yol kontrol edilebilirse bu olumsuz durum ortadan kaldırılabılır(Asakuma et al., 2003). Yeterince küçük bir parçacıkta, β fazının hidrojen atomlarının yapının içine ulaşmasını engelleyecek şekilde yapının dışını tamamen kapatan bir katman oluşturmaları engellenebilir. Bu durum hidrojen salım reaksiyonu için de geçerlidir. Hidrojen salınacağı zaman, yine aynı yapıda, β fazının hidrojen atomlarının dışarı çıkmasını engelleyecek şekilde bir katman oluşturmaları da engellenmiş olur(Şekil 2.11).



Şekil 2.11. Boyut değişiminin α ve β fazlarının oluşumu üzerindeki etkisi. Büyük parçacıklarda β fazı çekirdeklenirken hidrojen atomlarının yapının iç kısmına ulaşmasını engelliyor. Küçük parçacıklarda ise çekirdeklenen β fazı ile α fazı birbirlerine yakın miktarlarda olduğu için bu olay gerçekleşmiyor. Aynı durum hidrojen salma reaksiyonlarında da gözleniyor. Küçük parçacıklarda hidrojen atomu yüzeye daha kolay ulaşır(Asakuma et al., 2003)

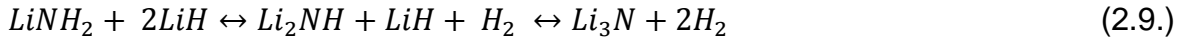
Bunların yanında, yapının eklenen yüzey katalizörleri gibi, yapının içine dağıtılan katalizör malzemelerinde β fazı içindeki difüzyon hızını arttırmakta ve reaksiyonları hızlandırmaktadır. Ayrıca bu katalizörler reaksiyonun oluşum entalpisini düşürerek reaksiyonları termodinamik olarak da daha kullanışlı hale getirmektedir. Yaygın olarak kullanılan katalizör malzemeler; metaller ve geçiş metalleridir (Berube et al., 2007).

Hidritlerin enerji kaynağı olarak kullanılabilmesi için gerekli koşullardan bir tanesi de yüksek hidrojen depolama kapasitelerine sahip olmalarıdır. Nanoboyuttaki parçacıklar bu anlamda yığın yapılara oranla daha iyi özelliklere sahiptirler. Özellikle mekanik öğütme yöntemi ile hazırlanmış nanoparçacıklarda, boşluklar ve deformasyonlar oluşmaktadır. Bu durum da yapıdaki van de Waals etkileşimlerini arttırmakta ve hidrojen depolama kapasitesini olumlu yönde etkilemektedir. Nanoboyuttaki parçacıkların bir başka önemli özelliği ise, parçacık boyutu küçüldükçe, yapının içindeki atomlara göre yüzeydeki atomların oranının artmasıdır. Bu durum malzemenin tutunma için daha fazla yere sahip olması anlamına gelmektedir. Bunun yanında nanoparçacığın kenarlarındaki yüzey atomlarının oranı da artmaktadır. Bu atomların daha az komşu atomları olduğu için yapıya daha zayıf bağlarla bağlıdır ve dolayısıyla hidrojene karşı daha reaktiftirler. Dolayısıyla yapıya daha fazla hidrojen bağlanmasına yardımcı olmaktadır (Berube et al., 2007).

Hidrit yapıların hem termodinamik hem de kinetik özellikleri üzerinde malzeme hazırlama tekniklerinin de önemli etkileri vardır. Hidrit yapıların sentezlenmesinde en çok kullanılan yöntemlerden bir tanesi mekanik öğütme yöntemidir. Mekanik öğütme yönteminde malzemeye üzerine yüksek seviyelerde kuvvet uygulanır. Bu durum hidrit yapı sentezinde önemli avantajlar getirmektedir. Örneğin hidrojen depolamak için kullanılan malzemelerin çoğunun yüzeyinde bir oksit tabakası oluşmaktadır ve bu durum da tepkimeleri yavaşlatmaktadır. Fakat mekanik öğütme yönteminde bu oksit tabakalar kırılmakta ve yapıda yeni temiz reaktif yüzeyler ortaya çıkmaktadır. Sentezlenen malzemeler nanoboyutta olduğu için, reaksiyona girebilecek yüzeyler artmaktadır. Ayrıca yapıdaki gren boyutları da küçülmektedir ve daha çok gren sınırları oluşmaktadır. Üstelik yapıda kusurlar da meydana gelmektedir. Oluşan kusur ve gren sınırları reaksiyonları hızlandırmaktadır (Varin et al., 2009). Bu özellikleri nedeniyle mekanik öğütme hem hidritleşme reaksiyonu için gerekli aktivasyon enerjisini düşürmekte hem de reaksiyonların daha hızlı gerçekleşmesini sağlamaktadır. Dolayısıyla mekanik öğütme günlük hayatta enerji kaynağı olarak kullanılacak hidritler sentezleyebilmek için en uygun yöntem olarak görülmektedir.

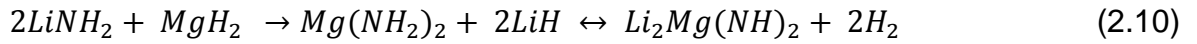
2.13 Li-Mg-N-H Sistemleri

Amit ve imit yapılar yirminci yüzyılın başından beri bilinmekte ve özellikle organik kimya alanında kimyacılar tarafından yoğun bir şekilde kullanılmakta olan yapılardır. Lityum amit(LiNH₂) ve lityum imit de (Li₂NH) diğer amit ve imitler gibi uzun zamandır bilinen ve üzerinde çalışılan yapılardır (Hirscher, 2010). Ancak bu yapıların hidrojen depolama alanın da kullanılmak üzere incelenmeye ve üzerinde çalışılmaya başlanması yaklaşık on yıl önce başlamış bir süreçtir. Yapılan çalışmalar sonucu LiNH₂ ve LiH karışımının ağırlıkça %10,4 kapasite ile hidrojen depolayan bir sistem olarak kullanılabilceği ortaya çıkmıştır (Chen et al., 2002; 2003). Bu karışımın hidrojen salma reaksiyonu şu şekilde ilerlemektedir:



LiNH₂ ve LiH karışımının hidrojen salma reaksiyonu, görüldüğü gibi iki adımlı bir reaksiyondur. Reaksiyondaki hidrojen salımı yaklaşık 150 °C'de başlamaktadır fakat hidrojenin tamamen salınabilmesi için 400 °C sıcaklığa kadar çıkılması gerekmektedir. Reaksiyonun ikinci basamağındaki hidrojen salımı da 300 °C'nin üzerindeki sıcaklıklarda gerçekleşmektedir. Bu nedenle reaksiyonun ikinci basamağı pratik uygulamalar için uygun değildir. Reaksiyonun sadece birinci basamağı hidrojen depolamak için kullanılırsa sistemin kapasitesi ağırlıkça %6,5'a düşmektedir. Bu depolama kapasitesi miktarı, malzemenin pratik uygulamalarda kullanılabilmesi için yeterlidir. Fakat sistemdeki reaksiyonun birinci adımındaki problem, 300 °C'ye yakın sıcaklıklarda bile kinetik olarak çok yavaş ilerleyen bir reaksiyon olmasıdır. Dolayısıyla sistemin hem daha hızlı, hem de daha düşük sıcaklıklarda hidrojen salacak şekilde geliştirilmesi gerekmektedir (Lohstroh and Fichtner, 2007; Barison, 2008). LiNH₂ ve LiH karışımının özelliklerini geliştirmek üzere çalışmalar devam ederken, bu karışımda LiH yerine MgH₂ kullanılmasının daha iyi sonuçlar verebileceği fikri ortaya çıkmıştır. Bu yaklaşımın nedeni Li⁺ katyonu ile (NH₂)⁻ anyonunun birbirlerine iyonik bağ ile bağlı olmalarıdır. Eğer sisteme Li yerine Mg gibi daha elektronegatif bir element eklenirse Li⁺ ile (NH₂)⁻ arasındaki etkileşimin azalacağı ve LiNH₂ yapısının daha kolay bozularak hidrojen salabileceği düşünülmüştür (Orimo et al., 2004). Bu yaklaşımın beklendiği gibi olumlu sonuçlar verdiği, yapıya giren Mg'un LiNH₂ yapısının daha kolay bozulmasına yardımcı olduğu ve LiNH₂/MgH₂ karışımının LiNH₂/LiH karışımına

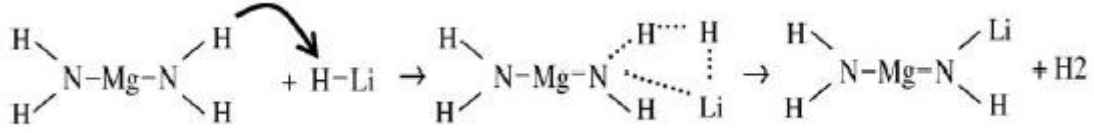
göre daha düşük sıcaklıklarda ve tersinir olarak hidrojen saldığı deneysel olarak da gözlenmiştir (Luo, 2004; Luo et al., 2005). Fakat $\text{LiNH}_2/\text{MgH}_2$ karışımının hidrojen salma reaksiyonu iki adımdan oluşan bir reaksiyondur ve birinci adımda ürün olarak ortaya $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2$ ve LiH çıkar. Bu adım tersinmez bir adımdır. İkinci adımda yeni ürünlerle oluşan karışım hidrojen salar ve reaksiyon sonunda $\text{Li}_2\text{Mg}(\text{NH})_2$ oluşur. İkinci adım tersinir bir adımdır oluşan yeni karışım hidrojen soğurma ve salma reaksiyonlarına devam eder (Lohstroh and Fichtner, 2007; Pottmaier et al., 2010). Yani reaksiyonun ilerleyişı şu şekildedir:



Bu reaksiyon doğrultusunda çalışın $\text{LiNH}_2/\text{MgH}_2$ karışımının ağırlıkça hidrojen depolama kapasitesi %5,6'dır.

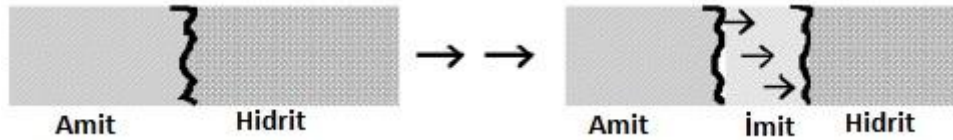
Bu karışımın termodinamik ve kinetik reaksiyonları üzerinde çalışabilmek için önce, sistemin hidrojen salma mekanizmasını anlamak gerekmektedir. $\text{LiNH}_2/\text{MgH}_2$ karışımının girdiği reaksiyonlar oldukça karışık ara adımlar içermektedir ve ara adımlarda çıkan ürünlerin analiz edilebilmesi ve reaksiyonların ilerleyiş mekanizmasının anlaşılabilmesi için pek çok çalışma yapılmıştır. Günümüzde yapılan çalışmalar sonucu elde edilen sonuçlara göre yapılan en uygun yaklaşım şu şekildedir:

$\text{Mg}(\text{NH}_2)_2$ ve LiH 'in hidrojen salma reaksiyonu bir katı hal reaksiyonudur ve iki katının etkileşmesi ile başlamaktadır. Bu reaksiyonda, ilk önce $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2$ 'daki (NH_2) yapılarından bir tanesindeki N-H bağı kırılır ve ortamda bir H^+ katyonu oluşur. Daha sonra ise Mg ile diğer (NH_2) arasındaki bağı kırılır ve ortamda bir $(\text{NH}_2)^-$ anyonu oluşur (Song and Yang, 2009). Hidrojen salma reaksiyonu H^+ katyonu ile LiH 'deki H^- anyonu arasındaki elektrostatik etkileşme ile başlamaktadır ve ortamda $(\text{NH}_2)^-$ anyonu, Li^+ katyonu ve MgNH kalmaktadır (Nayebossadri, 2011). Yapılan çalışmalarda, reaksiyon esnasında ara ürün olarak MgNH bulunmuş olması da mekanizmanın bu şekilde ilerlediğini desteklemektedir (Markmaitree et al., 2008). Hidrojen gazının oluşumuyla beraber ortamda kalan diğer ürünler ise $\text{Li}_2\text{Mg}(\text{NH})_2$ bileşiğini oluşturmaktadır (Nayebossadri, 2011). Reaksiyonun ilerleyişı şekil 2.12'de şematik olarak gösterilmektedir.



Şekil 2.12 Mg(NH₂)₂/LiH karışımının hidrojen salma mekanizması(Xiong et al., 2005)

Bu reaksiyonun dezavantajlarından bir tanesi kinetik olarak yavaş ilerleyen bir reaksiyon olmasıdır. Bunun en önemli nedenlerinden bir tanesi de kütle taşınımı esnasında yaşanan problemlerdir. Bu reaksiyon iki katı malzemenin etkileşimi sonucunda meydana gelmektedir. Katı hal reaksiyonunun en önemli iki ögesi kütle taşınımı ve arayüzey reaksiyonudur (Şekil 2.13). Şekil 2.13'ü inceleyerek bir amit ile bir hidrit arasındaki katı hal reaksiyonunun nasıl ilerlediğini açıklayabiliriz. Başlangıçta reaksiyon amit ile hidrit arasındaki yüzeyde meydana gelmektedir. Fakat reaksiyon ilerledikçe ara yüzeyde imitten oluşan bir ürün katmanı meydana gelmekte ve bu katman giderek kalınlaşmaktadır. Dolayısıyla, bu aşamadan sonra reaksiyona giren iyonlar iki katı yapı arasında taşınırken artık kalın bir ürün tabakasının içinden de geçmek zorunda kalacaklar ve buda reaksiyon hızını etkileyecektir. Çünkü bir katı hal reaksiyonunda, reaksiyon hızını belirleyen en önemli etmen ara yüzey reaksiyonları ve oluşan yeni fazlar sonucu kütle taşınımının etkilenmesidir.(Chen et al., 2006).



Şekil 2.13. Amit ve hidrit yapılar arasındaki katı hal reaksiyonunun şematik gösterimi(Chen et al., 2006)

Mg(NH₂)₂ ve LiH'in hidrojen salma sürecinin Mg(NH₂)₂'den ayrılan H⁺, LiH'den ayrılan H⁻ ya da Li⁺'un taşınımı ile kontrol edildiği düşünülmektedir. Fakat H⁺ bilinen en hafif izotop olduğu için ve pek çok malzemede çok kolay ve hızlı difüz edebildiği için H⁺'nın bu reaksiyonun hızını sınırlayıcı bir etken olmadığı düşünülmektedir. Buna göre yapının reaksiyon hızını belirleyen iyonlar Li⁺ ya da H⁻'dir. Bu konuda yapılan bir çalışmada yapıya Al katılarak reaksiyonlar

incelenmiştir. Yapıya Al katılması sonucunda sistemin reaksiyon kinetiğinde yavaşlama gözlenmiştir. Aynı zamanda yapıda LiAl fazı olduğu yani Li⁺'nin hareketsizleştiği gözlenmiştir. Ayrıca bu etkiyi daha iyi görebilmek için yapıya daha fazla miktarda Al katılmış ve artan Al miktarı ile reaksiyonun daha da yavaşladığı ortaya çıkmıştır. Dolayısıyla sistemin reaksiyon hızının Li⁺ katyonu tarafından belirlendiği düşünülmektedir (Nayebossadri, 2011).

LiNH₂/MgH₂ karışımından oluşan malzemeler üzerine bugüne kadar çeşitli çalışmalar yapılmıştır. Malzemelerin hidrojen salma reaksiyonları bir katı hal reaksiyonu olduğundan dolayı ve bu reaksiyonu yavaşlatan unsur yapıdaki iyonların taşınımı olduğu için, sistemde kusurlar oluşturularak ve sisteme çeşitli katalizörler eklenerek iyonların difüzyonu hızı artırılmaya çalışılmaktadır. Reaksiyonların kinetik ve termodinamik özelliklerini geliştirmek için yapılan çalışmalar kapsamında, farklı katalizörler eklemenin yanı sıra, değişik parametrelerle mekanik öğütme işlemleri uygulanarak sistemin özellikleri geliştirilmeye çalışılmıştır. Mekanik öğütme yöntemi yapıda kusurlar oluşturmak için oldukça etkili bir yöntemdir ve yapıda oluşan kusurların reaksiyonları hızlandırdığı bilinmektedir (Varin et al., 2009). Bu çalışmalar sonucunda sistemin hidrojen salma sıcaklığının 180-220 °C aralığında olduğu gözlenmiştir (Xiong et al., 2004; Barison et al., 2008; Shahi et al., 2008). Ayrıca kinetik özelliklerde istenilen düzeye çekilememiştir. Yapılan çalışmalarda pek çok farklı katalizörün sistem üzerinde etkileri incelenmiştir. Yapıya eklenen malzemeler arasında LiBH₄'ün olumlu sonuçlar verdiği gözlenmiştir (Hu et al., 2008, Huet al., 2010). Bununla beraber teorik çalışmalar sonucunda, yapıya katalizör olarak kalsiyum (Ca) eklenmesi durumunda da reaksiyonların özelliklerinin geliştirilebileceği düşünülmektedir (Hazrati et al., 2011). Ca ve bileşikleri sistemde reaksiyona giren birer eleman olarak denenmişse de, sistemde katalizör olarak kullanıldıkları deneysel bir çalışma bulunmamaktadır.

Yapılan çalışma kapsamında, LiNH₂/MgH₂ karışımı, mekanik öğütme yöntemi ile farklı öğütme parametreleri kullanılarak öğütüldü. Öğütme işlemi sonucunda eşitlik 2.10'da belirtilen, LiNH₂/MgH₂ karışımının Mg(NH₂)₂/LiH karışımına dönüşümü gerçekleştirildi. Öğütme işlemi esnasında yapıya katalizör olarak CaH₂ ve

Ca(BH₄)₂ eklenerek bu malzemelerin, karışımın hidrojen salma ve soğurma reaksiyonlarının termodinamik ve kinetik özellikleri üzerindeki etkileri incelendi.

3 DENEYSEL

3.1 Malzeme Sentezleme

Bu kesimde tez çalışması kapsamında hazırlanan malzemelerin sentezlenmesi için kullanılan yöntem olan mekanik öğütme yöntemi anlatılacak ve bu yöntemin önemli parametrelerinden bahsedilecektir.

3.1.1 Mekanik öğütme yöntemi

Mekanik öğütme, yukarıdan aşağıya yaklaşımına göre nanomalzemelerin sentezlenmesinde kullanılan bir yöntemdir. Yöntemde başlangıç malzemesi olarak yığın yapıdaki malzemeler kullanılır ve öğütme işleminin sonunda nanomalzemeler elde edilir. Yığın yapıdaki malzemeler bir havan içinde mekanik olarak öğütülerek boyutları küçültülür. Öğütme sürecinde, boyut küçülmesinin yanı sıra, başlangıç malzemelerinin birbirleriyle reaksiyona girmesi sonucu, öğütme işlemi sonunda yeni ürünler de ortaya çıkabilir. Öğütme işlemi sonucunda malzemelerin reaksiyona girdiği sentezlerde yöntem mekonokimyasal yöntem olarak adlandırılır. Mekanik öğütme yöntemiyle malzeme sentezlemek için farklı sistemler tasarlanmıştır. Bu sistemlerden bazıları atritör, titreşimli, magnet kontrollü ya da gezegensel sistemlerdir (Varin et al., 2009). Yapılan tez çalışması kapsamında malzeme sentezlemek için gezegensel mekanik öğütme sistemi kullanılmıştır.

Mekanik öğütme yönteminde, bir havan içine öğütülecek başlangıç malzemesi ve öğütmeyi sağlayacak toplar yerleştirilir. Başlangıç malzemesi toz formundadır. İçinde öğütülecek toz ve toplar bulunan havan yüksek hızlarda döndürülür. Bu döndürme işlemi esnasında toplar hareket etmeye başlarlar ve kinetik enerji kazanırlar. Kinetik enerjiye sahip toplar tarafından uygulanan kuvvet sonucu toz parçacıklarda kırılma, parçalanmalar ve kaynaklanmalar meydana gelir. Böylece uygun koşullarda parçacıkların boyutları küçülmeye başlar. Topların yüksek hızlarda tekrar tekrar toz parçacıklara çarpması sonucunda, parçacıklarda meydana gelen kırılmalar, yeni temiz yüzeylerin oluşmasına neden olur. Bu temiz yüzeylerin öğütme esnasında üst üste binmesi ile soğuk kaynak diye adlandırılan birleşme olayı da gerçekleşebilir. Bunların yanında çarpışmalar sonucu, parçacıkların yapısında bozulmalar oluşur. Öğütme işlemi süresince tekrar tekrar

gerçekleşen parçalanma, birleşme ve deformasyon olayları, yapıda değişiklikler oluşmasına neden olur. Bununla beraber kristal yapıların bozulup amorf yapıya dönüşmesi ya da yapıda kristal kusurların oluşması da mekanik öğütme sürecinin sonunda oluşabilen durumlardır (Chicinas, 2006). Ayrıca parçacıklara aktarılan kinetik enerji nedeniyle, öğütme işlemi esnasında havan içinde kimyasal reaksiyonlar da meydana gelmektedir.

3.1.1.1 Mekanik öğütme için önemli parametreler

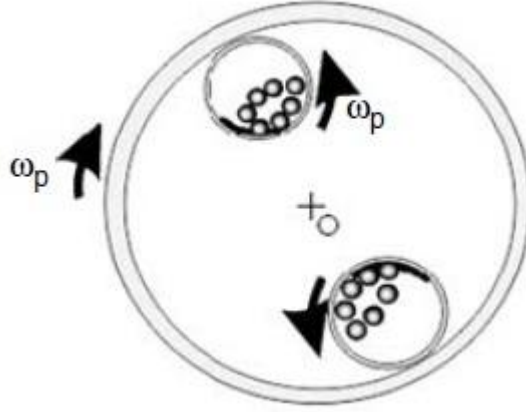
Mekanik öğütme işlemi sonucunda oluşan parçacıkların boyutu, kristal yapıları ve öğütme işlemi esnasında oluşan reaksiyonlar öğütme parametreleri ile kontrol edilebilir. Temelde yöntem nanomalzeme hazırlamak için basit bir yöntem gibi görünse de, öğütme sürecine etki eden yirmi taneden fazla parametre olması süreci karmaşık bir hale getirir. Bu parametrelerden başlıcaları, öğütücü tipi, havanın malzemesi, öğütme hızı, öğütme süresi, öğütülecek örneğin ağırlığının topların ağırlığına oranı, öğütülen malzemenin havan içindeki hacmi doldurma oranı ve öğütme atmosferidir (Suryanarayana, 2004).

Öğütme sürecindeki en önemli parametrelerden bir tanesi, öğütme hızı yani havanın dönme hızıdır. Havanın dönme hızı arttıkça, havanın içindeki topların hızları artacak dolayısı ile ortalama kinetik enerjileri de artacaktır. Bunun sonucunda malzemeye daha fazla enerji aktarılacaktır. Fakat hızın artmasıyla birlikte aktarılan enerji de sürekli artmaya devam etmemektedir. Havanın dönme şekline bağlı olarak belirli bir kritik hız değerinin üzerine çıkıldığında, toplar havanın duvarlarına yapışıp, havanın tabanına düşmeden havan ile birlikte dönmeye devam ederler. Bu durumda birbirleriyle ya da havan duvarlarıyla çarpışmadıkları için, öğütülen malzemeye enerji aktaramazlar. Dolayısıyla kritik bir hız değerinden sonra malzemeye aktarılan enerji azalabilir. Bununla beraber dönme hızı arttırıldıkça, havanın içindeki sıcaklık da artar. Sıcaklığın artması reaksiyon oluşumu için avantajlı bir durum olabilir. Fakat sıcaklık gereğinden fazla artarsa istenmeyen reaksiyonlar da oluşabilir ve malzemenin yapısı bozulabilir (Suryanarayana, 2004). Örneğin mekanik öğütme yöntemiyle hidrit sentezlerken, havanın içindeki sıcaklığın belli değerlere ulaşması yapının oluşumunu kolaylaştırabilir. Fakat belli bir sıcaklığın üzerine çıkıldığı zaman oluşan hidritler hidrojen salmaya başlarlar ve yapıları bozulur.

Öğütme işlemini etkileyen önemli parametrelerden bir diğeri ise öğütme süresidir. Öğütme süresi, öğütme sonucunda elde edilmek istenen malzemenin özelliklerine göre ayarlanmalıdır. Bunun nedeni belli bir süre boyunca yapılan öğütme esnasında parçacık boyutu küçülürken kritik bir süreden sonra parçacık boyutunun tekrar büyümeye başlamasıdır. Ayrıca kimi süreçlerde başlangıç malzemelerine yüksek enerji aktarılması, kristal yapısının bozulması ve amorf yapılar oluşmasına neden olmaktadır (Suryanarayana, 2004).

Parçacık büyüklüğü ve kimyasal reaksiyonları etkileyen bir başka kritik parametre ise top ağırlığının toz malzeme ağırlığına oranıdır (BPR). BPR oranının artması elde edilmesi istenen fazın daha kısa sürelerde elde edilmesini sağlayabilir. BPR oranının artması havan içindeki topların serbest yollarının azalmasına ve dolayısıyla daha çok çarpışma meydana gelmesine neden olmaktadır. Bu durumda da kinetik enerji malzemeye daha kısa sürelerde aktarılmakta ve reaksiyon oluşum hızı artmaktadır (Suryanarayana, 2004).

Mekanik öğütme tekniğinde parçacık büyüklüğüne ve kimyasal faz oluşumuna etki eden parametrelerden bir tanesi de öğütücü tipidir. Çalışma kapsamında gezegensel öğütücü kullanılmıştır. Gezegensel öğütücüde, öğütme işleminin gerçekleştiği havan, dönen bir disk üzerine yerleştirilmiştir. Havan dönen disk ile birlikte hareket ederken aynı zamanda kendi eksenini etrafında da dönmektedir (Şekil 3.1.). Bu hareket güneş etrafında dönen gezegenlerin hareketine benzemektedir. Bu nedenle de bu sistemlere gezegensel öğütücü denmektedir. Havanın kendi eksenini etrafındaki dönme hareketi ile dönen diskin yaptığı dönme hareketleri birbirlerine ters yönlerde devam etmektedir. Ayrıca dönen disk kendi eksenini etrafında bir tur attığı sürede, havan kendi eksenini etrafında birden fazla tur atabilir. Havanın kendi eksenini etrafında attığı tur sayısı sistemde oluşan kinetik enerjiyi etkilemektedir. Başlangıç malzemelerine aktarılan kinetik enerjinin değişmesi ise oluşan kimyasal reaksiyonları ve parçacık büyüklüğünü doğrudan etkilemektedir.



Şekil 3.1. Gezegenel öğütücünün hareketi (Varin et al., 2009)

3.2 Analiz Yöntemleri

Yapılan çalışma kapsamında, sentezlenen örneklerin yapısal özelliklerinin analizi X-ışınları kırınımı (XRD), Fourier dönüşümlü kızılötesi spektrometresi (FTIR) kullanılarak yapıldı. Malzemelerin termodinamik özelliklerinin analizlerinde ise termogravimetrik analiz (TGA) ve diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) yöntemleri kullanıldı. Kinetik özellikler ve hidrojen depolama kapasiteleri ise Sievert sistemi kullanılarak incelendi.

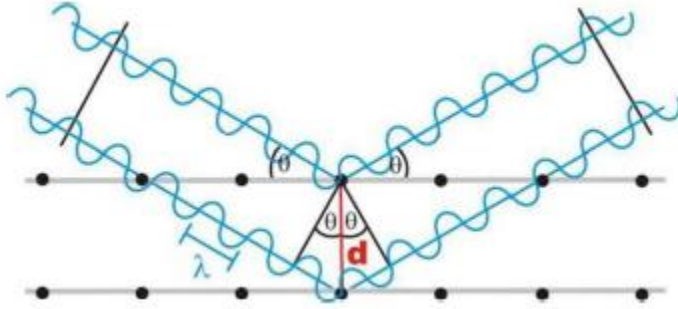
3.2.1 X-ışını toz kırınımı

X-ışını kırınımı tekniği malzemelerin nicel ve nitel yapı analizinde kullanılan etkili bir yöntemdir. Bu yöntemle malzeme içindeki farklı oluşumlar ayırt edilebilir, bu yapıların kristal özellikleri incelenebilir ve malzeme içeriğindeki kristalit boyutları hesaplanabilir.

Malzeme üzerine düşürülen X-ışınları, kristal atomlarının oluşturduğu düzlemler tarafından kırınıma uğratılırlar. Farklı düzlemlerden ve düzlem takımlarından kırınıma uğrayan ışınlar arasında faz farkı oluşmaktadır. Oluşan faz farkına bağlı olarak dedektörlerde yapıcı ve yıkıcı girişimler kaydedilebilmektedir. X-ışınlarının yapıcı girişim oluşturabilmesi için, ardışık iki düzlemden kırınıma uğradıktan sonra, aldıkları yollar arasındaki farkın, dalga boylarının tam katları şeklinde olması gerekmektedir (Ünsal, 2009; Durak, 2010). X-ışınlarının yapıcı girişim koşulu Bragg yasası ile (eşitlik 3.1) ifade edilir.

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (3.1.)$$

Bragg yasası şekil 3.2’de şematik olarak gösterilmektedir. Burada d kristallografik düzlemleri arasındaki mesafe, θ gelen ve yansıyan ışınların düzlemlerle yaptığı açı, λ X-ışınının dalga boyu, n ise tamsayıdır. Malzeme üzerine düşen ve düzlemlerden Bragg yasasına uygun olarak kırınıma uğrayan X-ışınları bir dedektör yardımıyla algılanıp kaydedilmektedir. Bu şekilde elde edilen desene X-ışını kırınım deseni denilmektedir ve bu desen her malzeme için karakteristiktir.



Şekil 3.2 Bragg yasasının şematik gösterimi (Durak, 2010)

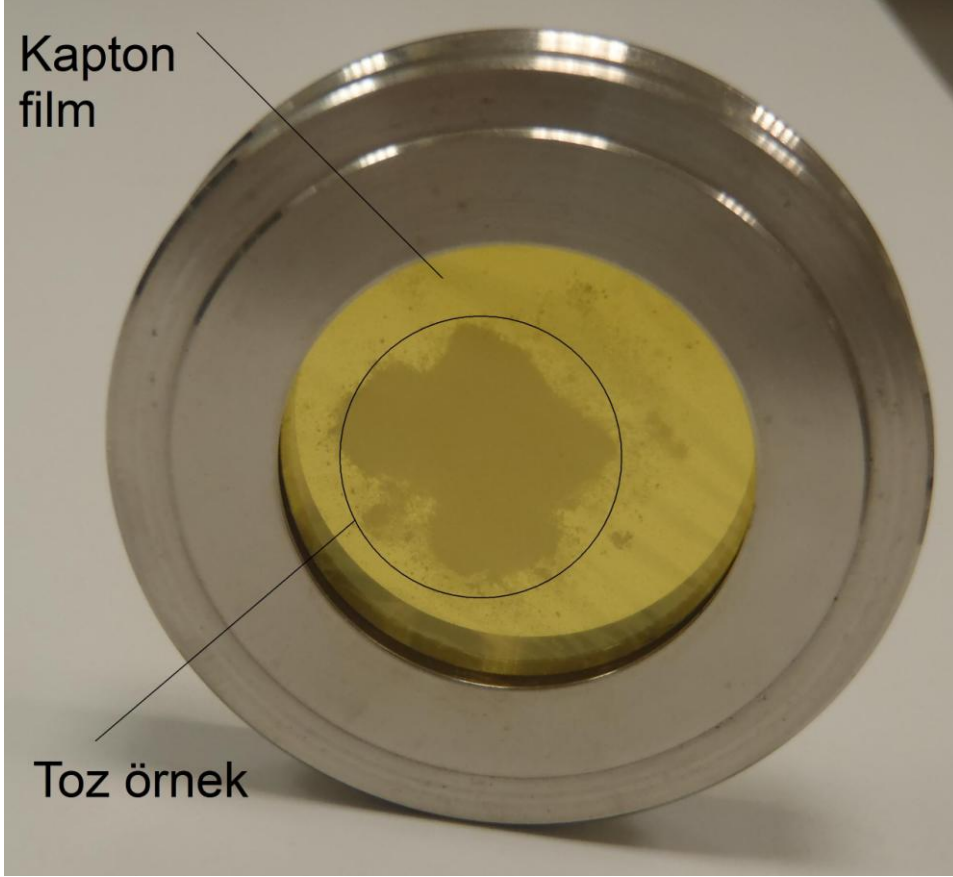
Scherer formülü ile, X-ışını kırınım desenindeki uygun bir pikin yarı genişliğinden faydalanarak malzemedeki ortalama kristalit boyutu hesaplanabilir (Cullity and Stock, 2001). Scherer formülü;

$$d = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (3.2.)$$

şeklinde ifade edilebilir. Burada λ , X-ışınının dalga boyu, θ Bragg açısı, β radyan cinsinden pikin yarı genişliğidir. k ise genellikle 0,9 kabul edilen bir sabittir. Bu ifade yardımıyla ortalama kristalit boyutu olan d hesaplanabilir.

Çalışma kapsamında hazırlanan toz örneklerin XRD ölçümleri Pananalytical X’pert Pro MPD sistemi ile yapıldı. Ölçümler 2θ 10° - 90° aralığında $0,02^\circ$ adımlarla ve dalga boyu $0,154$ nm olan $\text{Cu K}\alpha$ ışınımı kullanılarak yapıldı. Örneklerin havadaki oksijen ve neme duyarlı olması nedeniyle örnekler, X-ışını örnek tutucularına, eldivenli kutu sistemi içerisinde yerleştirildi. Kapton bantlar arasına yerleştirilen örneklerin ölçüm sırasında havayla teması engellenecek şekilde paketleme yapıldı (Şekil 3.3.). Paketleme işleminde kullanılan kapton poliimid bir filmidir. -273 ile 400 $^\circ\text{C}$ aralığında yapısı bozulmadan kalabilmektedir (Navick et al., 2004). Termal

olarak kararlı bir malzeme olmasının yanısıra X-ışını geçirgenliği de yüksektir. Kapton, literatürde XRD ölçümlerinde örneğin paketlenmesinde sıkça kullanılmaktadır.



Şekil 3.3. XRD ölçümü için örnek tutucuya yerleştirilmiş toz örnek

3.2.2 Fourier dönüşüm kızılötesi spektrometresi

Kızılötesi spektroskopisinde, malzeme üzerine düşürülen IR ışınlar, yapının içindeki atomlar arası bağların titreşim frekanslarına bağlı olarak malzeme tarafından soğurulur ya da malzemenin içinden geçerler. Malzeme üzerine gönderilen farklı dalga boylarındaki kızılötesi ışınımlardan, malzeme tarafından soğurulmadan geçenler sistemdeki detektör tarafından algılanır ve malzemenin hangi dalga boylarındaki kızılötesi sinyali soğurduğunu gösteren bir spektrum deseni elde edilir. Bu spektrum deseni her malzeme için karakteristik bir desendir ve bu desen yardımıyla yapının hangi bağları içerdiği belirlenebilir.

Çalışma kapsamında FTIR ölçümleri yapılacak örnekler eldivenli kutuda, argon atmosferi altında KBr ile karıştırılıp pellet olarak basıldıktan sonra, yine argon

altında paketlenerek ölçüm sistemine transfer edildi. Yapılan ölçümlerde Bruker Vertex 70 ve Perkin Elmer sistemleri kullanıldı.

3.2.3 Termogravimetrik analiz ve diferansiyel taramalı kalorimetre

Katı fazdaki malzemeler, farklı sıcaklıklarda, reaksiyona girerek yapılarındaki bazı bileşikler, gaz fazında dışarıya salabilir ya da ortamdaki gaz fazındaki madde ile reaksiyona girerebilirler. Yapıdan dışarıya gaz salındığı zaman malzemenin ağırlığında bir azalma, gaz fazındaki maddelerin reaksiyona girerek soğurulması sonucu yapıya girmesi durumunda ise malzemenin ağırlığında bir artma gözlenir. Malzemenin ağırlığındaki artış ve azalışların sıcaklığa bağlı olarak ölçüldüğü sisteme termogravimetrik analiz (TGA) sistemi denilmektedir. TGA sistemi ile hidrit yapıların hidrojen depolama kapasiteleri ağırlık yüzdesi olarak ölçülebilmektedir. Hidrit bir yapı asal gaz atmosferinde ısıtılarak ağırlığının yüzde olarak ne kadar azaldığı ve bu azalmanın hangi sıcaklıklarda gerçekleştiği ölçülebilir. Ancak bu yöntemin dezavantajı, malzemenin hidrojen kapasitesini sadece yapının ağırlığındaki azalmayı ölçerek vermesidir. Fakat amit ya da imit gibi yapısında azot bileşeni bulunan malzemelerde hidrojen ile beraber amonyak salımı da gerçekleşebilir. Bu durumda sistemin verdiği ağırlık yüzdesi cinsinden hidrojen kapasitesi, malzemenin gerçek hidrojen depolama kapasitesini göstermemektedir (Hu et al., 2011). Ağırlığın azalmasında amonyak salınmasının da etkisi olmaktadır. TGA sistemi malzemedan çıkan gaz miktarını sadece ağırlık değişimine göre belirlediği ve çıkan gazların yapılarını birbirinden ayırt edemediği için, yapısında azot bileşeni olan malzemelerin hidrojen depolama kapasitelerinin ölçülmesinde her zaman doğru sonuçlar vermeyebilir. Hidrojen salımı ile birlikte amonyak salımı gerçekleştirme ihtimali olan malzemelerin kapasitelerinin ölçümünde ortamdaki basınç değişimine göre analiz yapan hacimsel sistemler daha doğru sonuçlar vermektedir. Bunun nedeni, hacimsel ölçümlerin, amonyak salımından, TGA sistemine oranla daha az etkilenmesidir.

Katı-gaz reaksiyonları esnasında, reaksiyonların özelliklerine bağlı olarak ortama ısı verilir ya da ortamdaki ısı soğurur. Ortamdaki ısı soğurulan reaksiyonlar endotermik, ortama ısı salan reaksiyonlar ise ekzotermik reaksiyonlardır. Sıcaklığa bağlı olarak ortamdaki ısı soğurulması ya da ortama ısı salımı olaylarının ölçüldüğü sistem diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) sistemi olarak adlandırılmaktadır.

Bir yapının hidrojen soğurması ekzotermik hidrojen salması ise endotermik bir reaksiyondur. Özellikle hidrit yapının asal gaz ortamında ısıtılarak hangi sıcaklıklarda endotermik reaksiyon gerçekleştirdiği ölçülebilir. Hidrojen salma reaksiyonunu daha düşük sıcaklıklarda gerçekleştirebilecek sistemler üzerinde çalışılırken, endotermik yani hidrojen salma reaksiyonunu hangi sıcaklıkta gerçekleştirmeye başladığını gözlemleyebilmek önemli bir termodinamik bilgidir.

Yapılan çalışma kapsamında malzemelerin TGA ve DSC ölçümleri Setaram Sensys Evo birleşik TGA/DSC sistemi ile yapıldı. Örnekler, ölçümlerin yapılacağı potalara eldivenli kutu sisteminde, argon atmosferinde konuldu ve argon atmosferinde paketlenen potalar sisteme transfer edildi. Potalar sisteme yerleştirildikten sonra, sistem önce içeride hava kalmaması için vakuma alındı. Vakum işleminden sonra ölçümün yapılacağı ortama helyum gazı akışı sağlandı ve ölçümler bu gaz akışı altında yapıldı.

3.2.4 Sievert sistemi

Bir malzemenin hidrojen depolama kapasitesi ya da hidrojen soğurma ve salma reaksiyonlarının kinetik özelliklerini belirlemek için yaygın olarak Sievert sistemi kullanılmaktadır. Sievert sistemi hacimsel yöntem ile ölçüm yapmaktadır. Yöntemin temeli içinde örneğin de bulunduğu sabit hacim içindeki basınç değişiminin ölçülmesine dayanır. Sievert sisteminde örneğin bulunduğu haznenin sıcaklığı kontrol edilebilmektedir. Böylece hidrojen soğurma ve salma eğrileri sabit sıcaklık altında elde edilebildiği gibi, değişen sıcaklığın fonksiyonu olarak da elde edilebilmektedir. Bunun yanında farklı sıcaklıklarda basınç ve kompozisyon eğrileri elde edilerek, basınç-kompozisyon-sıcaklık (PCT) grafikleri çizilebilmektedir. Sievert sisteminde örnek, hacmi bilinen, bölmeye yerleştirilir. Bu bölmeye hidrojen gazı verilerek, istenilen miktarda basınç oluşturulur. Sıcaklık kontrolcüsü yardımı ile de örnek istenilen sıcaklığa ısıtılır. Sabit bir hacimde ortamdaki hidrojen basıncı zamana bağlı olarak kaydedilir. Buna göre ölçüm yapılan hacim içindeki basınç zamanla artıyorsa, örnekte zamanla hidrojen salınıyor demektir ve basınçtaki artış miktarına bağlı olarak malzemenin hidrojen salma kapasitesi hesaplanabilir. Benzer şekilde, eğer ortamdaki basınç zamanla azalıyorsa bu sefer de örnek zamanla hidrojen soğuruyor demektir ve basınçtaki azalma miktarına bağlı olarak malzemenin hidrojen depolama kapasitesi hesaplanabilir. Sievert sistemi

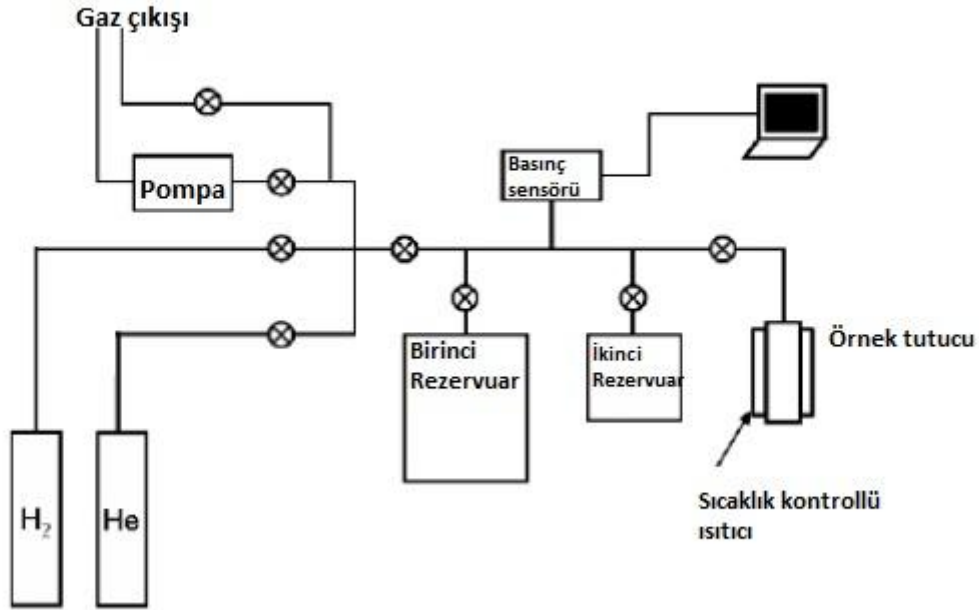
yapısında azot bulunan malzemelerin hidrojen depolama kapasitelerini hesaplamak için TGA sistemine göre daha etkili bir sistemdir. Bu tür yapılar hidrojen ile beraber amonyak da salabilmektedir ve TGA sistemleri sadece ağırlık değişimini ölçtükleri için salınan gazın hidrojen ya da amonyak olduğunu ayırt edememekte ve ölçümlerde hata oluşabilmektedir. Sievert sistemi ise malzemenin hidrojen depolama kapasitesini, ortamdaki basıncın değişimine göre hesaplamaktadır. Ağırlık olarak aynı miktardaki amonyak (NH₃) ile hidrojen(H₂) gazının sabit hacim altında oluşturdukları kısmi basınçların oranı 1/8,5'tir. Dolayısıyla yapılan ölçümlerde, amonyak salımından kaynaklanan hata oranı TGA sistemindeki hata oranına göre çok daha düşüktür (Hu et al., 2011).

3.2.4.1 Sistemin yapısal özellikleri ve ölçüm

Hacimsel ölçümler yapan Sievert sisteminin şeması şekil 3.4.'de görülmektedir. Buna göre sistem temel olarak bir örnek tutucu, iki adet farklı hacimde rezervuar, sıcaklık kontrollü ısıtıcı ve basınç sensöründen oluşmaktadır. Sistemdeki ısıtıcı örnek tutucuyu ısıtmaktadır. Ayrıca sistemin gaz girişlerine hidrojen ve helyum gaz tüpleri, çıkışlarından bir tanesine ise sistemi vakuma alabilmek için vakum pompası bağlanmaktadır. Diğer çıkışta ise sistem içindeki yüksek basınçlı gazın dışarı atılabilmesini sağlayan tek yönlü valf bulunmaktadır.

Sistem çalıştırılmadan önce örnek tutucusuna malzeme yerleştirebilmek için örnek tutucu sistemden sökülür. Bu esnada sistemdeki gaz hattına hava girişi olmaması için sistemin girişindeki valf kapatılır. Örnek tutucuya malzeme asal gaz atmosferinde yerleştirilir ve örnek tutucudaki vana sayesinde örneğin hava ile temas etmesi engellenir. Fakat örnek tutucu sisteme bağlandığı zaman, tutucunun üzerindeki vana ile sistemdeki valf arasındaki gaz hattı hava ile dolmuş olur. Bu havanın atılabilmesi için sisteme gaz girişini engelleyen vana açılır. Bu esnada pompa da açılarak sistem vakuma alınır. Daha sonra sistemdeki gaz hattı helyum gazı ile doldurulup tekrar vakuma alınarak sistemin tamamen temizlenmesi ve içeride hava kalmaması sağlanır. Sistem temizlendikten sonra örnek tutucunun vanası açılır. Bu aşamada deney esnasında hangi rezervuarın ve hangi hacmin kullanılacağı seçilir. Seçilen rezervuarın ve sistemdeki gaz bağlantılarının hacim değerleri önceden belirlenmiştir. Fakat örnek tutucu içindeki malzeme miktarına bağlı olarak, tutucu içindeki boş hacim her ölçümde değişmektedir. Bu durum

nedeniyle deney esnasında kullanılacak toplam hacim değeri her deneyde farklılık göstermektedir. Dolayısıyla her ölçümden önce helyum gazı ile hacim kalibrasyonu yapılmakta ve sistemdeki toplam boş hacim ölçülmektedir.



Şekil 3.4. Sievert sistemi (Escobar, 2007)

Basınç değişimine bağlı olarak ölçüm yapan sistemlerdeki en büyük sorunlardan bir tanesi sistemdeki kaçaqlardır. Sistemde kaçak olması durumunda, özellikle hidrojen soğurma deneylerinde, basınç kaçak dolayısıyla da azalma gösterdiği için yanlış sonuçlar elde edilmektedir. Bu hatayı önlemek için her ölçümden önce sistemde kaçak testi de yapılmaktadır.

Ölçüm yapılabilmesi için sistem temizlendikten, kaçak testi ve hacim kalibrasyonu yapıldıktan sonra, sistemde seçilen hacim içerisine ölçüm yapılacak basınç değerine ulaşıncaya kadar hidrojen gazı basılmaktadır. İstenilen basınca ulaşıldıktan sonra da örnek tutucu içindeki malzeme, sıcaklık kontrollü ısıtıcı tarafından ısıtılarak istenilen sıcaklıkta hidrojen soğurma veya salma değerleri elde edilmektedir.

Hidrit yapıların kinetik özellikleri, Sievert sistemi ile yapılan ölçümlerin sonuçları kullanılarak analiz edilebilmektedir. Kinetik ölçümler yardımı ile malzemelerin hidrojen soğurma ya da hidrojen salma reaksiyonlarının oluşum hızı ölçülebilmektedir. Kinetik ölçümler sabit hacim ve sabit sıcaklık altında sistem içindeki basınç değişiminin ölçülmesi ile yapılmaktadır. Hidrojen soğurma reaksiyonlarında deneyin yapılacağı hacim içerisine istenilen miktarda hidrojen basıncı uygulanır. Daha sonra sistem sıcaklık kontrolcü yardımı ile istenilen sıcaklığa kadar ısıtılır. Bu aşamadan sonra malzeme hidrojen soğurdukça sistemdeki basınç azalacaktır. Basınç değerleri zamana bağlı olarak kaydedilmektedir. Hidrojen salma reaksiyonlarında da benzer bir yol izlenir. Fakat hidrojen salma reaksiyonu soğurmaya göre genellikle daha yüksek sıcaklıklarda gerçekleşir. Ayrıca malzemenin hidrojen salmasını engellemek için sisteme daha düşük basınçlar uygulanır. Hidrojen salınması esnasında sistem içindeki basınç artmaya başlar ve bu artış zamana bağlı olarak kaydedilir. Zamana bağlı olarak sistem içindeki basıncın artma ya da azalmasını gösteren eğriler aynı zamanda malzemenin hidrojen soğurma ya da salma reaksiyonlarının oluşum hızını ve oluşum karakterini göstermektedir.

Sievert sistemi ile basınç değişimine bağlı olarak ölçüm yaparken dikkat edilmesi gereken bazı deneysel parametreler vardır. Deneye başlamadan önce ölçümün yapılacağı hacmin seçiminde dikkatli olunmalıdır. Eğer yanlış boyutlarda hacim seçilirse yapılan ölçümlerden elde edilen verilerin analizi zorlaşmaktadır. Ölçüme başlamadan önce seçilen hacim içinde, belirlenen miktarda hidrojen basıncı uygulandığı zaman ortamda kaç mol hidrojen atomu bulunacağı hesaplanmalıdır. Bununla beraber sisteme yerleştirilen malzemenin hidrojene tamamen doyabilmesi kaç mol hidrojen atomuna ihtiyaç duyduğu da hesaplanmalıdır. Eğer seçilen hacim çok küçükse ve hacimdeki hidrojen atomu sayısı malzemeyi hidrojene doyuracak miktarda değilse, malzeme bir miktar hidrojen soğurduktan sonra ortamdaki basınç denge basıncına kadar düşecek ve malzeme daha fazla hidrojen soğuramayacaktır. Bu durumda aynı hidrojen basıncı daha büyük bir hacimde uygulanmalı ve malzeme hidrojene doyuncaya kadar sistemdeki basıncın denge basıncına kadar düşmemesi sağlanmalıdır. Benzer bir durum hidrojen salma reaksiyonları içinde geçerlidir. Hidrojen salma deneyinden önce sisteme yerleştirilen malzemenin, yapısındaki hidrojeni tamamen salması durumunda,

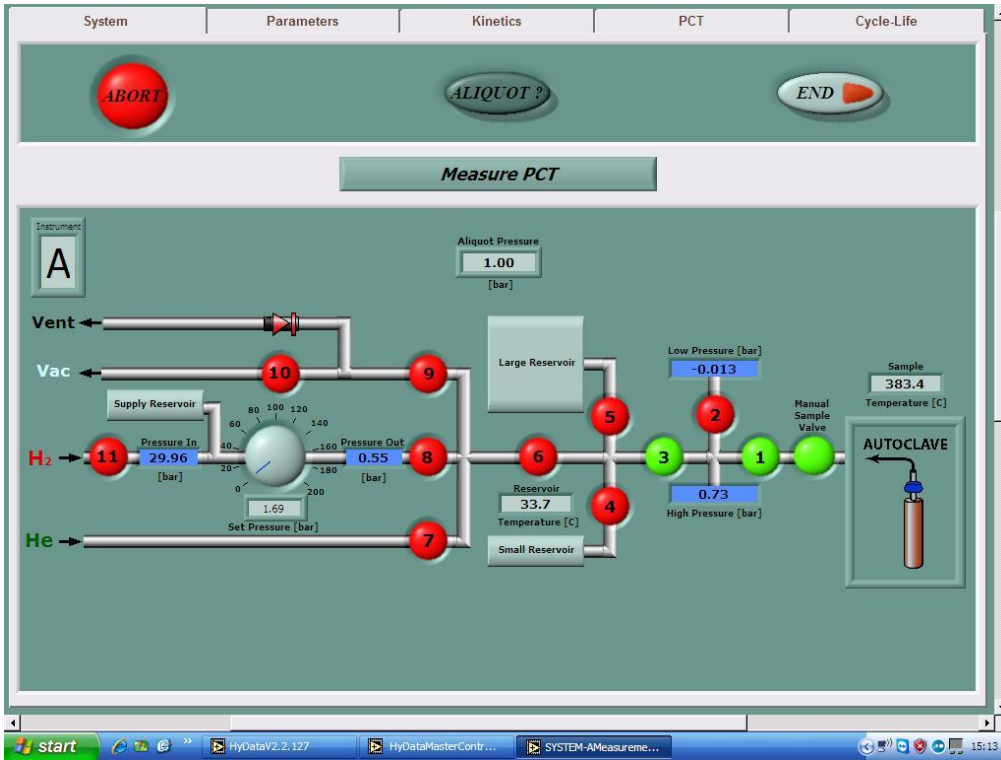
sistem içerisinde ne kadar basınç oluşacağı hesaplanmalıdır. Çünkü eğer seçilen hacim çok küçükse ve malzeme hidrojen saldıgça sistemdeki basınç çok fazla yükselirse bir süre sonra malzemenin hidrojen salması engellenir. Bu durumda da yine daha büyük bir hacim seçilmelidir.

Deney öncesinde dikkat edilmesi gereken bir başka parametre ise sisteme uygulanacak hidrojen basıncıdır. Hidrojen salma deneylerinde genellikle 1 bar hidrojen basıncı altında ölçümler yapılmaktadır. Eğer yüksek basınçlar uygulanırsa malzemenin hidrojen salması engellenir. Hidrojen soğurma deneylerinde ise yüksek basınçlarda çalışılmaktadır. Soğurma için sisteme düşük basınç uygulanması durumunda malzeme doyması için gereken hidrojenin tamamını soğuramayabilir.

Sievert sistemi ile deney yaparken ortaya çıkan sorunlardan bir diğeri ise sistemin sıcaklığında meydana gelen dalgalanmalardır. Yapılan çalışmada sistemde sabit bir hacim içinde bulunan hidrojen gazının oluşturduğu basınçtaki değişimler gözlenmektedir. Fakat bu hacimdeki sıcaklıkta dalgalanmalar meydana gelirse ölçüm sonuçları bu durumdan direkt olarak etkilenmektedir. Dolayısıyla Sievert sistemi ile ölçüm yapılırken sistemin bulunduğu ortamdaki sıcaklık değişimleri mümkün olan en düşük seviyeye indirilmelidir.

Sievert sistemindeki basınç değişimleri ölçülürken, sonuçların hatalı olmasındaki önemli etkenlerden bir tanesi de sistemde oluşan gaz kaçaklarıdır. Özellikle yüksek basınç altında çalışırken kaçaklar sonucu daha büyük oranda etkilemektedir. Bu sebeple deneylere başlamadan önce mutlaka kaçak testi yapılmalıdır.

Yapılan çalışma kapsamında örneklerin kinetik ölçümleri bilgisayar kontrollü Hy-Energy PCTPro-2000 Sievert sistemi kullanıldı (Şekil 3.5). Sistem bilgisayar yazılımı ile kontrol edilebildiği için deney esnasında yapılan bütün işlemler bilgisayar ekranındaki sistem şemasından takip edilebilmektedir. Hidrit malzemelerin oksijen ve neme duyarlı olmaları nedeniyle örnek tutucuya malzeme eldivenli kutu içerisinde yerleştirdi.



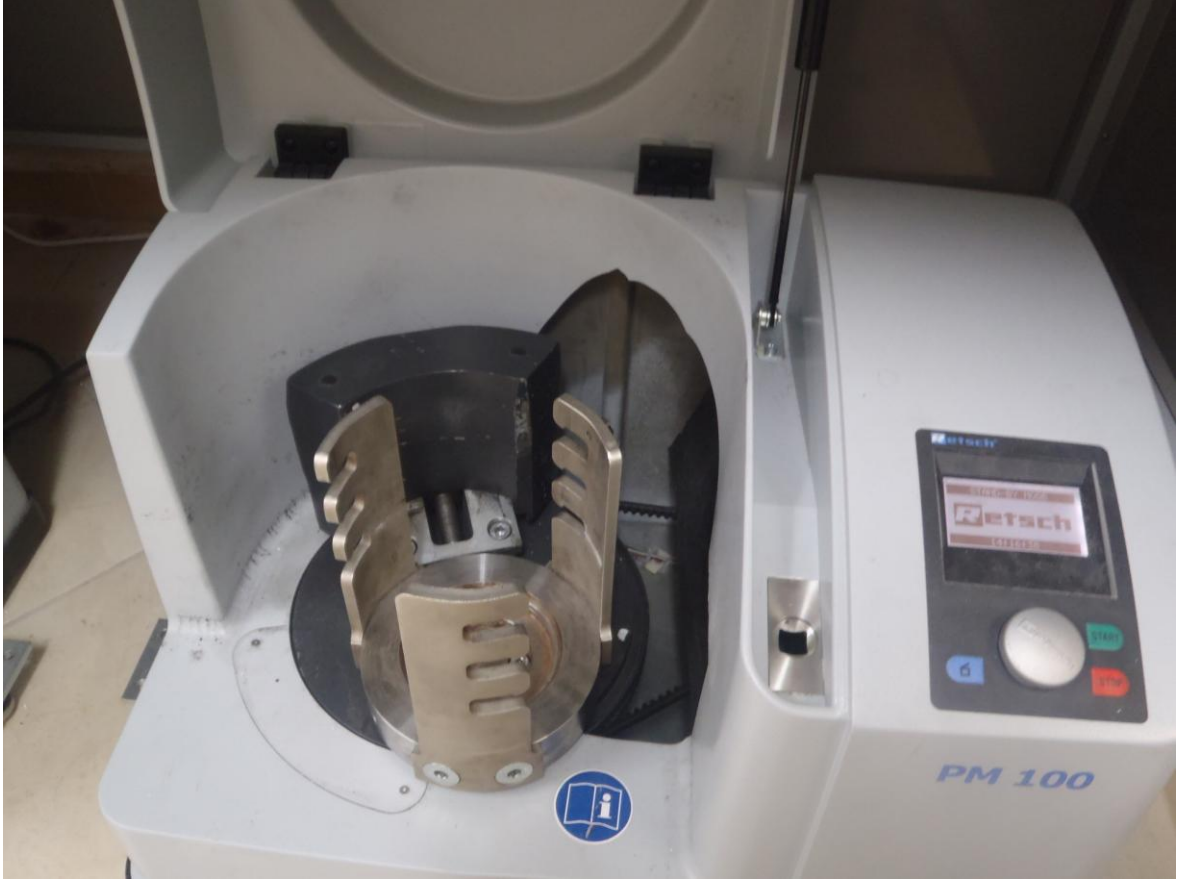
Şekil 3.5. Hy-Energy PCTPro-2000 Sievert sistemi ve kontrol yazılımı

3.3 Örneklerin Hazırlanması

3.3.1 Mekanik öğütme yöntemiyle örneklerin hazırlanması

Yapılan tez çalışmasında Retsch PM 100 gezegensel öğütücü kullanıldı (Şekil 3.6). Bu sistemde havan ile diskin birbirlerine göre dönme hızlarının oranı 1:-2'dir. Öğütme işlemi esnasında 250 ve 500 ml hacimli paslanmaz çelik havanlar ile 10 ve 20 mm çapında paslanmaz çelik toplar kullanıldı. Hidrit yapılar oksijen ve nemle reaksiyona girip kolayca oksitlenebilen yapılardır. Dolayısıyla bu malzemelerle ile asal gaz ortamında çalışılmalıdır. Bu nednele sentez için kullanılan başlangıç malzemeleri mekanik öğütme işleminin yapılacağı havan içerisine eldivenli kutu sisteminde yerleştirildi. Eldivenli kutu içindeki atmosfer argon atmosferidir ve bu ortamda oksijen miktarı milyonda bir parçacık (mbp) cinsinden 1 mbp'den düşük değerlerde tutuldu. Malzemeler havan içine konulduktan sonra havanın kapağı argon ortamında kapatıldı. Bu aşamada kapağın kapatıldıktan sonra sıkıştırılabilmesi için, havanın boyutlarına uygun bir kelepçe yaptırıldı (Şekil 3.7). Kapak yaptırılan kelepçe yardımıyla sıkıştırıldı ve kapağın altında bulunan conta yardımı ile havanın içerisine hava girişi engellendi (Şekil 3.8). Bu şekilde havan eldivenli kutudan çıkartılıp mekanik öğütme sistemine transfer edildi ve öğütme işleminden sonra tekrar eldivenli kutu içinde açılarak malzemeler havandan çıkartıldı. Çalışma esnasında Innovative Technology firması tarafından üretilen eldivenli kutu kullanıldı (Şekil 3.9).

Eldivenli kutu sistemi iki bölme içeren bir sistemdir. Bu bölmelerden bir tanesi sürekli olarak argon atmosferinde tutulmaktadır. İkinci bölme ise malzemelerin transferi için kullanılan bölmedir. Bu bölmeden sistemin içine malzeme koyabilmek için önce bölmenin havaya açılan kapağı açılır ve istenen malzemeler bu bölmeye yerleştirilir. Malzemeler yerleştirildikten sonra kapak kapatılır ve transfer bölgesi vakuma alınır. Böylelikle bu bölmenin içinde hava kalması engellenir. Vakuma alınan kısım daha sonra argon gazı ile doldurulur ve sistemin iki bölmesinin de aynı basınç altında olması sağlanır. Böylelikle transfer bölgesinin iç kısmındaki kapağı açılabilir ve bu kapak sayesinde kullanılacak malzemeler sistemin içine alınır.



Şekil 3.6. Retsch PM 100 gezegensel öğütücü



Şekil 3.7 Havanın kapağını sıkıştırmak için yaptırılan kelepçeler



Şekil 3.8. Kelepçelerle sıkıştırılmış havan kapağı



Şekil 3.9. Innovative Technology firması tarafından üretilen eldivenli kutu sistemi

3.4 Deneysel Sonuçlar

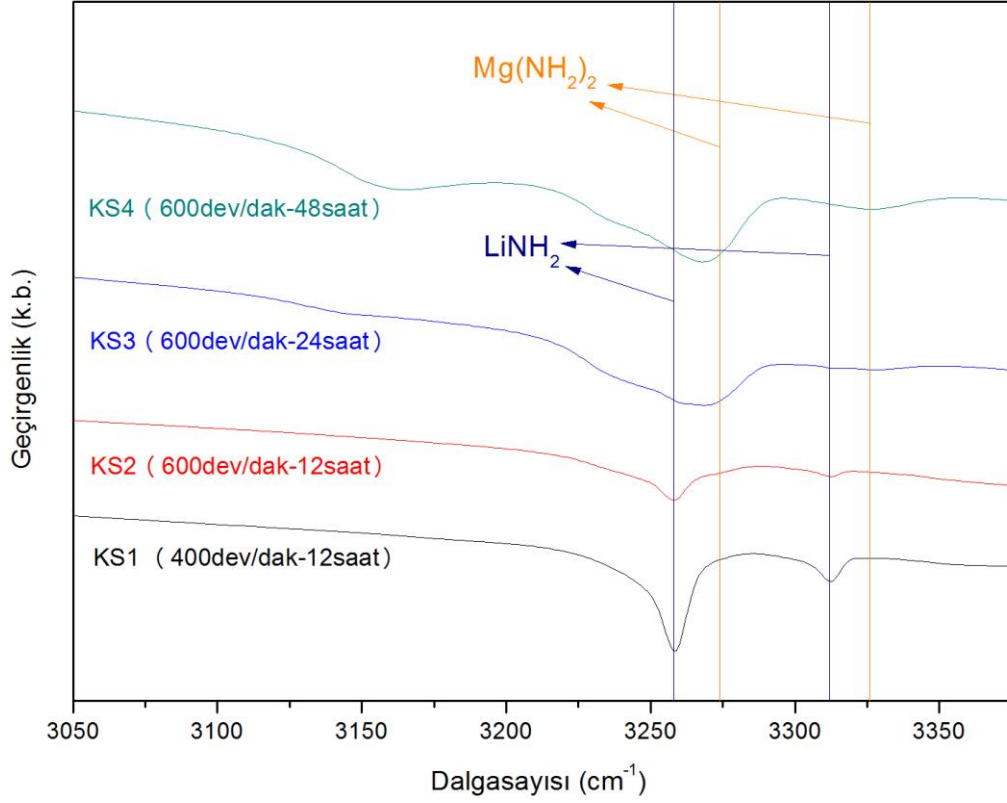
3.4.1 Örneklerin ideal öğütme parametrelerinin belirlenmesi

Lityum amit (LiNH_2) ve magnezyum hidrit (MgH_2) karışımları hidrojen soğurma ve salma reaksiyonlarını gerçekleştirmeden önce birbirleri ile tersinmez bir reaksiyona girerler ve tepkime ürünü olarak magnezyum amit ($\text{Mg}(\text{NH}_2)_2$) ve lityum hidrit (LiH) oluştururlar (Eşitlik 2.10.). Yapılan çalışmanın birinci aşamasında, 2:1 sitokiyometrik oranındaki LiNH_2 ve MgH_2 karışımlarına katalizör olarak ağırlıça %5,5 kalsiyum hidrit (CaH_2) katıldı ve karışımlar 400 ve 600 dev/dak olmak üzere iki farklı hızda ve 12, 24 ve 48 saatlik sürelerde öğütüldü. Öğütme işlemi için 10 ve 20 mm çapında paslanmaz çelik toplar ve 250 ml hacminde paslanmaz çelik havan kullanıldı. Örnek top ağırlık oranı tüm deneylerde 1/60 olmak üzere sabit tutuldu. Örneklerin sentezlenmesinde kullanılan öğütme parametreleri çizelge 3.1.'de verilmiştir. Öğütme işlemi sonucunda $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2$ oluşumu için ideal öğütme parametrelerinin belirlenmesi amacıyla örneklerin FTIR ölçümleri yapıldı (Şekil 3.10).

Çizelge 3.1. $\text{LiNH}_2/\text{MgH}_2$ karışımının öğütülmesinde kullanılan farklı öğütme parametreleri

Örnek Adı	$\text{LiNH}_2/\text{MgH}_2$ Sitokiyometrik Oranı	Kullanılan Katalizör	Katalizör Miktarı (ağırlık yüzdesi)	Öğütme Hızı (dev/dak)	Öğütme Süresi (saat)	Örnek/Top ağırlığı oranı
KS1	2/1	CaH_2	%5,5	400	12	1/60
KS2	2/1	CaH_2	%5,5	600	12	1/60
KS3	2/1	CaH_2	%5,5	600	24	1/60
KS4	2/1	CaH_2	%5,5	600	48	1/60

Şekil 3.10'da ayrıca, literatürde LiNH_2 'nin FTIR soğurma pikleri olan 3312 ve 3258 cm^{-1} (Hu and Fichtner, 2009; Hu et al. 2010, Hu et al. 2011) ve $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2$ 'nin FTIR soğurma pikleri olan 3274 ve 3326 cm^{-1} dalgasayıları verilmiştir (Hu et al., 2010; Hu et al., 2011).



Şekil 3.10. KS1, KS2, KS3, KS4 isimli örneklerin FTIR ölçümlerinin karşılaştırılması

Literatür ile örneklerin FTIR ölçümlerinden elde edilen desenler karşılaştırıldığında, 12 saat süre ile 400 dev/dak hızda öğütülen örneğin, $Mg(NH_2)_2$ 'ye dönüşüm gerçekleştirmediği görülmektedir. Bununla birlikte öğütme hızı ve süresi arttırıldıkça malzemelerin FTIR ölçümlerindeki $LiNH_2$ 'ye ait FTIR soğurma piklerinin, $Mg(NH_2)_2$ 'nin soğurma piklerinin bulunduğu dalgasayılarına doğru kaymaktadır. Öğütme hızı 600 dev/dak ve süresi 48 saat olan örnekte ise $LiNH_2$ 'nin $Mg(NH_2)_2$ 'ye dönüşümünün, büyük oranda gerçekleştiği gözlenmektedir. Bu dönüşümün oluşması hidrojen soğurma ve salma reaksiyonu için yapılacak ölçümlerde, ölçümün direkt olarak soğurma veya salma reaksiyonu üzerinden yapılabilmesi anlamında önemlidir. Aksi takdirde ölçümlerde önce $Mg(NH_2)_2$ oluşumu gerçekleşecek ve malzeme daha sonra hidrojen salmaya başlayacaktır. İki aşamadan oluşan bu reaksiyon, analizi daha karmaşık bir hale getirecektir.

Çalışmanın geri kalan kısmında malzemeler dönüşümün büyük oranda gerçekleşmesini sağlayan öğütme parametreleri ile yani 600 dev/dak, 48 saat ve 1/60 örnek/top ağırlığı oranı ile öğütüldü. Bu parametreler sabit tutularak yapıya

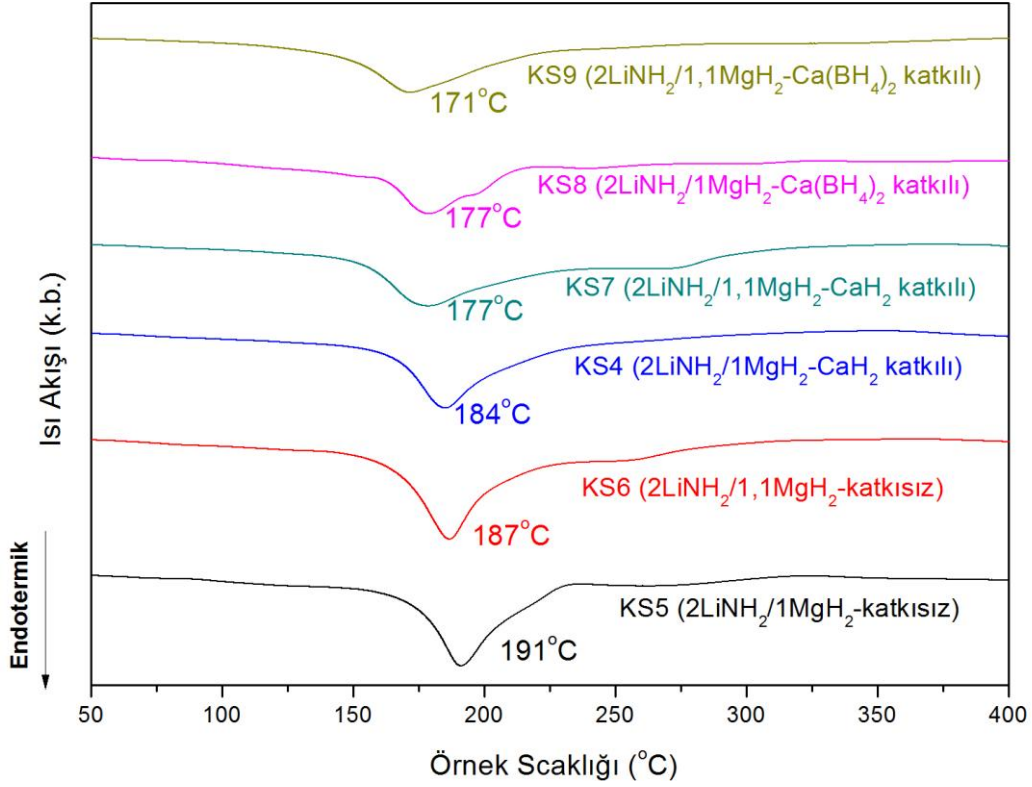
katılan katalizörler ve başlangıç malzemelerinin stokiyometrik oranları değiştirildi ve hidrojen soğurma ve salma reaksiyonları üzerindeki etkileri incelendi.

3.4.2 Farklı katalizörlerin ve stokiyometrik oranların malzemenin termodinamik özelliklerine etkisi

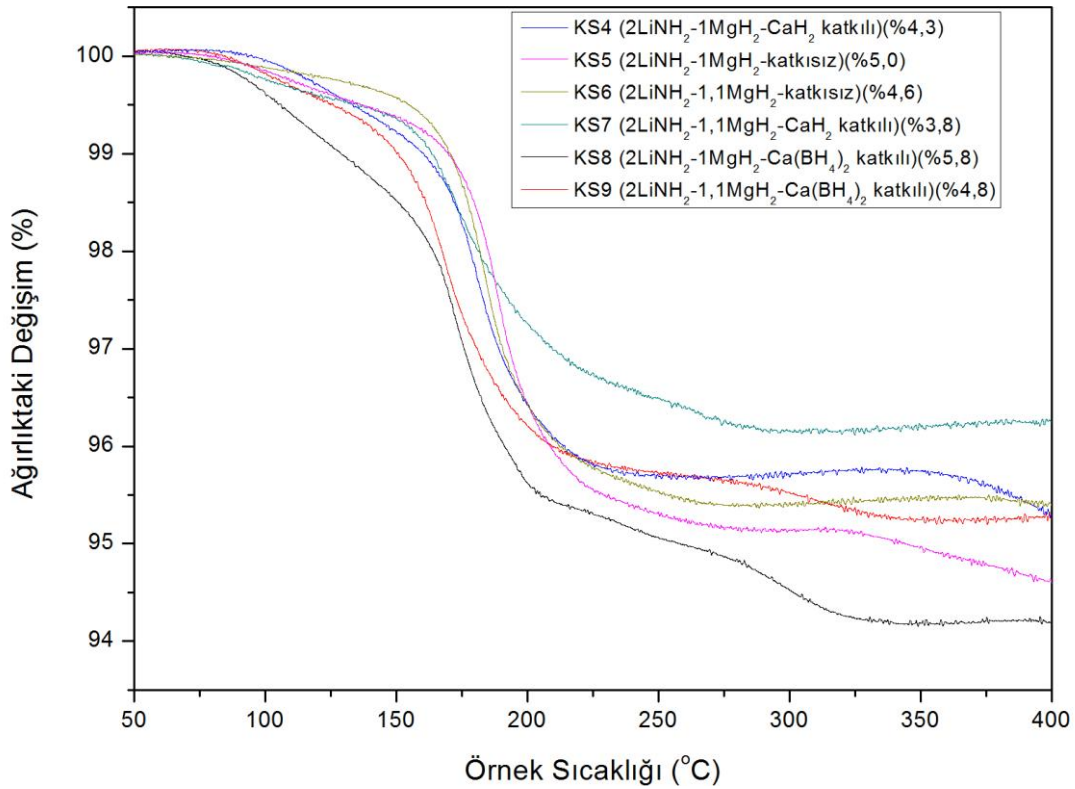
Çalışmanın bu kesiminde başlangıç malzemelerinin farklı stokiyometrik oranlarda kullanılmasının ve karışıma farklı katalizör malzemeler katılmasının, malzemenin hidrojen salma reaksiyonları üzerindeki etkileri incelendi. Bu aşamada malzemeler bir önceki kesimde belirlenen ideal öğütme parametreleri kullanılarak hazırlandı. Bu parametreler LiNH_2 'nin $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2$ 'ye dönüşümünün olduğu öğütme parametreleri olan 600 dev/dak öğütme hızı, 48 saat öğütme süresi ve 1/60 örnek/top ağırlığı oranıdır. Öğütme parametreleri sabit tutulurken, başlangıç malzemesi olarak kullanılan karışımdaki LiNH_2 ve MgH_2 'nin stokiyometrik oranları değiştirildi. Bunun yanında malzemeler katalizör katılmadan ve CaH_2 ile $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$ katalizör malzemeler katılarak öğütüldü. Öğütülen malzemelerin başlangıç stokiyometrik oranları ve kullanılan katalizörler çizelge 3.2'de verilmiştir. Öğütülen malzemelerin hidrojen salma reaksiyonlarını inceleyebilmek için TGA ve DSC ölçümleri yapıldı. Yapılan DSC ölçümlerinin karşılaştırmalı sonuçları şekil 3.11'de görülmektedir. DSC ölçümlerinin sonuçlarına göre $2\text{LiNH}_2/1,1\text{MgH}_2$ stokiyometrik oranında karıştırılan ve katalizör olarak $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$ eklenen malzeme diğer stokiyometrik oranlarda karıştırılan, katalizörlü ve katalizörsüz karışımlarla karşılaştırıldığında endotermik bir reaksiyon olan hidrojen salma reaksiyonunu daha düşük sıcaklıklarda gerçekleştirmiştir. Özellikle $2\text{LiNH}_2/1,1\text{MgH}_2$ stokiyometrik oranında karıştırılan ve katalizör katılmadan öğütülen malzeme ile karşılaştırıldığında $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$ katkılı malzemenin hidrojen salma reaksiyonunu 16°C daha düşük sıcaklıkta gerçekleştirdiği gözlemlendi. Çalışmanın diğer kısımlarında da hidrojeni diğer örneklerle göre daha düşük sıcaklıklarda salan bu karışım incelenmiş, hidrojen salma ve soğurma reaksiyonlarının kinetik özellikleri araştırılmıştır. Bununla beraber çizelge 3.2'de belirtilen malzemelerin TGA analizleri de yapılmıştır (Şekil 3.12). Daha öncede belirtildiği gibi TGA ölçümleri yapısında azot bulunan sistemlerin hidrojen depolama kapasitelerinin analizlerinde yanıltıcı sonuçlar verebilmektedir. Dolayısıyla çalışma kapsamında hazırlanan örneklerin kapasiteleri Sievert sistemi ile yapılan ölçümler ile belirlendi.

Çizelge 3.2. LiNH₂/MgH₂ karışımı öğütülürken kullanılan katalizörler ve sitokiyometrik oranlar

Örnek Numarası	LiNH ₂ /MgH ₂ Sitokiyometrik Oranı	Kullanılan Katalizör	Katalizör Miktarı (Ağırlık Yüzdesi)
KS5	2/1,0	Katalizör kullanılmadı	-
KS6	2/1,1	Katalizör kullanılmadı	-
KS4	2/1,0	CaH ₂	%5,5
KS7	2/1,1	CaH ₂	%5,5
KS8	2/1,0	Ca(BH ₄) ₂	%5,0
KS9	2/1,1	Ca(BH ₄) ₂	%5,0

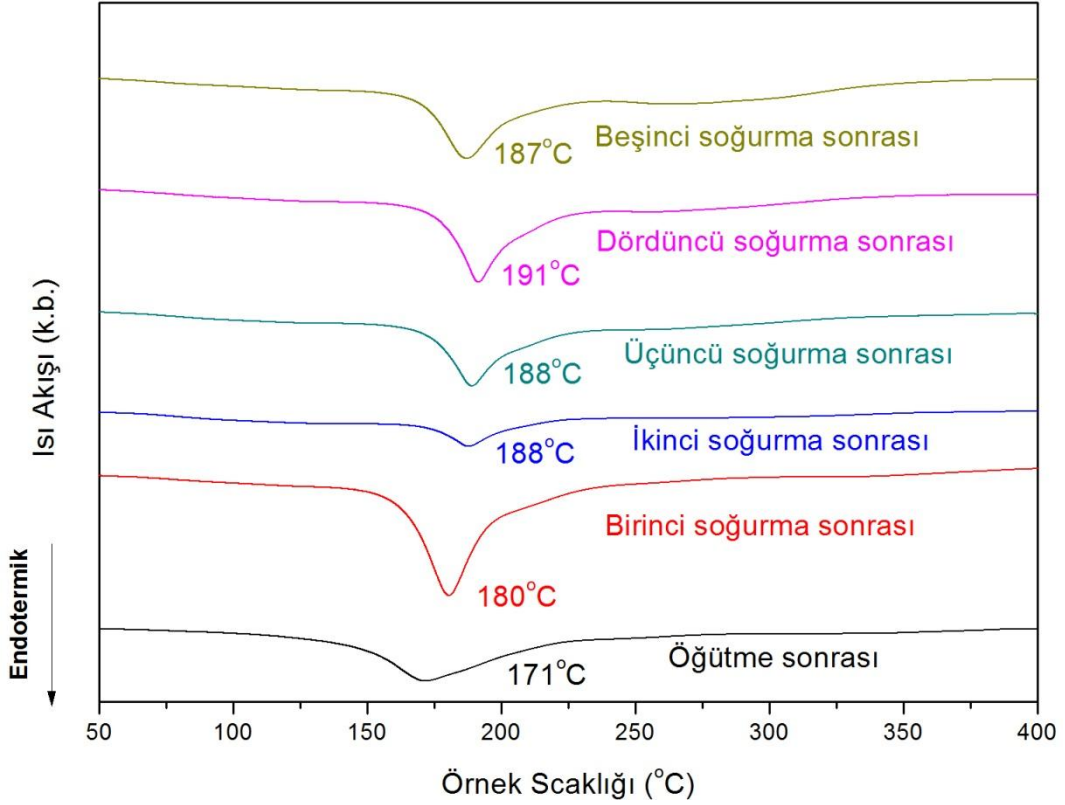


Şekil 3.11. Farklı sitokiyometrik oranlarla ve farklı katalizörlerle hazırlanan malzemelerin DSC ölçümleri



Şekil 3.12. Farklı sitokiyometrik oranlarla ve farklı katalizörlerle hazırlanan malzemelerin TGA ölçümleri

Hidrojen depolama malzemeleri için önemli olan parametrelerden bir tanesi de malzemenin hidrojen salma ve soğurma reaksiyonlarının tekraralana bilirlidir. Bu nedenle LiNH_2 ve MgH_2 'nin 2/1,1 sitokiyometrik oranında karıştırıldığı ve katalizör olarak $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$ 'in eklendiği karışım (KS9) ile, ardışık olarak beş kere hidrojen soğurma ve salma reaksiyonu gerçekleştirildi. Her hidrojen soğurma reaksiyonundan sonra malzemenin DSC ölçümü yapıldı ve hidrojeni kaç derece sıcaklıkta saldığı gözlemlendi (Şekil 3.13). Örnek KS9, bu reaksiyonlar sonrasında hidrojen salımını daha yüksek sıcaklıklarda gerçekleştirmeye başlamıştır. Örneğin öğütme işleminden sonra ilk hidrojen salma sıcaklığı 171°C iken, beşinci hidrojen soğurma reaksiyonundan sonraki hidrojen salma sıcaklığı 187°C 'ye çıkmıştır.

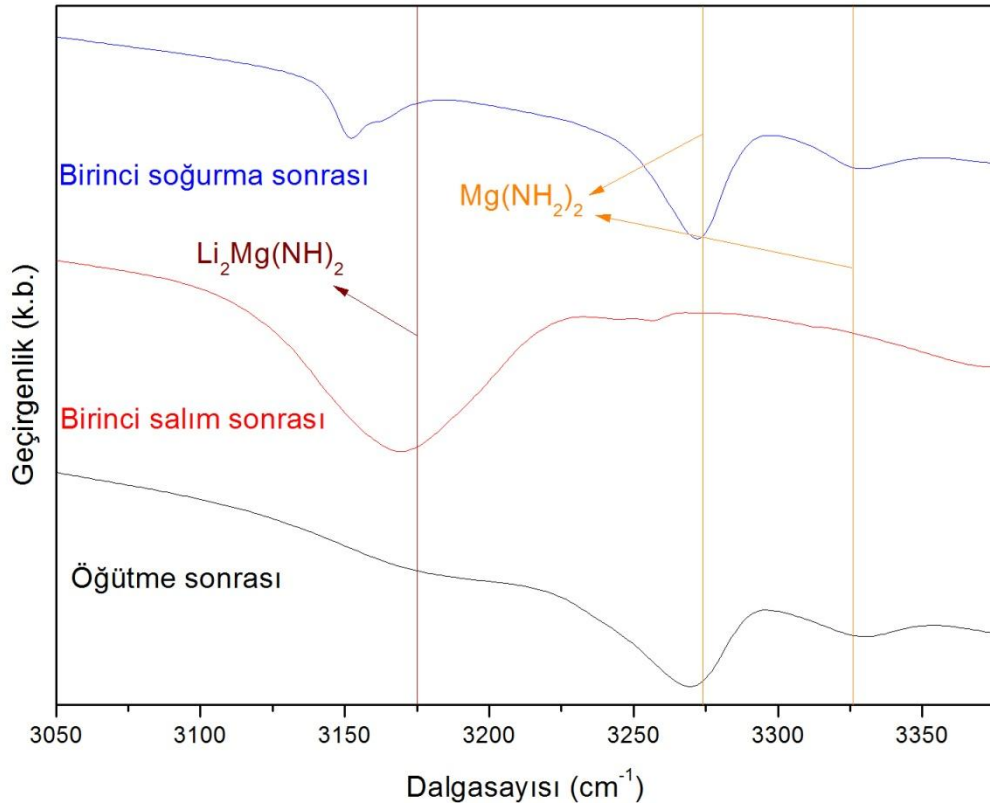


Şekil 3.13. KS9 isimli örneğin 5 hidrojen salma ve soğurma reaksiyonu gerçekleştirdikten sonraki DSC ölçümü

3.4.3 Hidrojen soğurma ve salma reaksiyonlarının örneklerin yapısal özelliklerine etkisi

Çalışmanın bu kesiminde KS9 isimli örneğin öğütme işleminden ve hidrojen soğurma ve salma reaksiyonlarından sonra yapısında oluşan değişimleri analiz

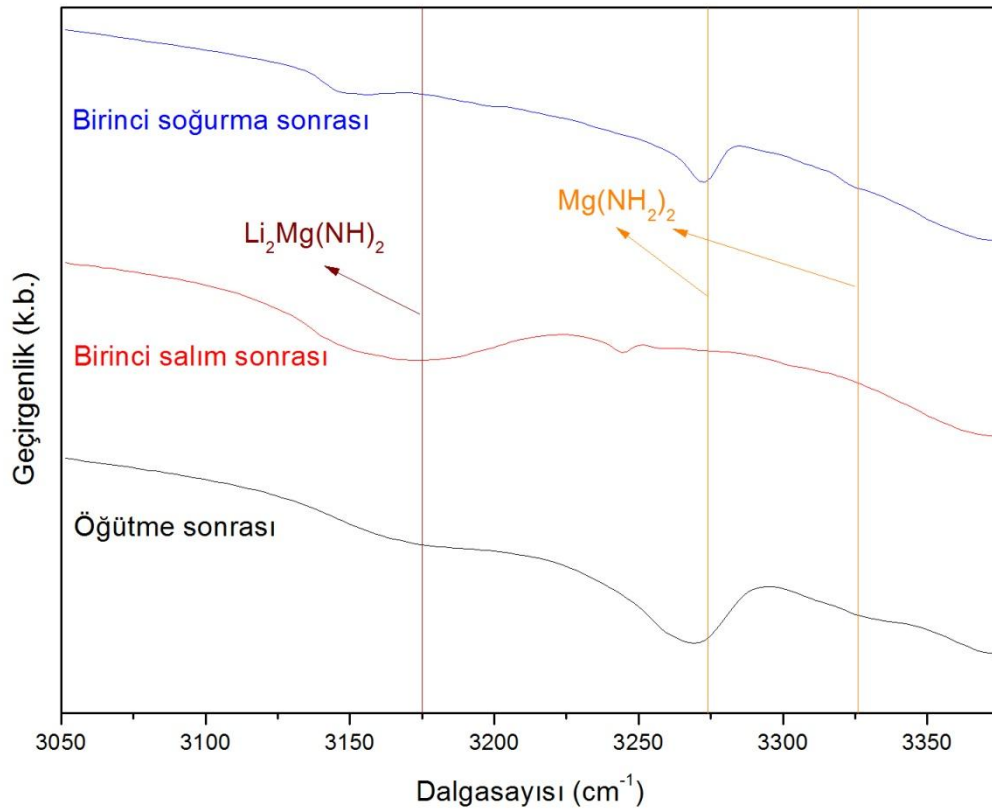
edebilmek için FTIR ölçümleri yapıldı. Şekil 3.14' de KS9'un öğütme sonrası ile birinci hidrojen salma ve soğurma reaksiyonu sonrası FTIR ölçümleri karşılaştırılmalı olarak verilmiştir. Buna göre karışımdaki LiNH_2 bileşiği öğütme işleminden sonra büyük oranda $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2$ 'ye dönmüştür. Bununla beraber malzeme hidrojen soğurduktan sonra da yine yapıda $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2$ bileşiği bulunduğu gözlenmektedir. Malzeme hidrojen salma reaksiyonunu gerçekleştirdikten sonra ise FTIR ölçümlerinde $\text{Li}_2\text{Mg}(\text{NH})_2$ yapısının soğurma piki gösterdiği 3175 cm^{-1} 'de bir soğurma piki vermektedir ve bu pik literatürle uyumludur (Hu et al., 2008; Hu and Fichtner, 2009). Yani yapıda $\text{Li}_2\text{Mg}(\text{NH})_2$ oluşmaktadır. Bu oluşum eşitlik 2.10'da verilen kimyasal reaksiyon doğrultusunda beklenen bir durumdur.



Şekil 3.14. $2\text{LiNH}_2/1,1\text{MgH}_2$ sitokiyometrik oranında karıştırılan $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$ katkılı malzemenin öğütme işleminden, hidrojen soğurma ve hidrojen salma reaksiyonlarından sonraki FTIR desenleri.

Çalışmada ayrıca başlangıç malzemesinin havan içindeki hacmi doldurma oranının özelliklere etkisini incelemek için, LiNH_2 ve MgH_2 'nin 2/1,1 sitokiyometrik oranında karıştırıldığı ve katalizör olarak ağırlıkça %5 $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$ eklenen karışım, 500 ml'lik paslanmaz çelik havan ile öğütüldü. Öğütme işlemi, önceki kesimlerde ideal parametreler olarak belirlenen 600 dev/dak, 48 saat ve 1/60 örnek/top ağırlığı

parametreleri ile gerçekleştirildi. Bu malzeme çalışmanın bundan sonraki kısımlarında KS10 olarak isimlendirilecektir. Bu işlem sonucunda 250 ve 500 ml'lik havanlarda hazırlanan malzemeler karşılaştırıldı. Hazırlanan örneğin yapılan FTIR ölçümlerinde 250 ml hacmindeki havan kullanılarak hazırlanan malzeme ile aynı yapısal özelliklere sahip olduğu gözlemlendi. Şekil 3.15'de KS10'un öğütme işleminden, hidrojen salma ve soğurma reaksiyonundan sonraki FTIR desenleri karşılaştırmalı olarak verilmiştir.

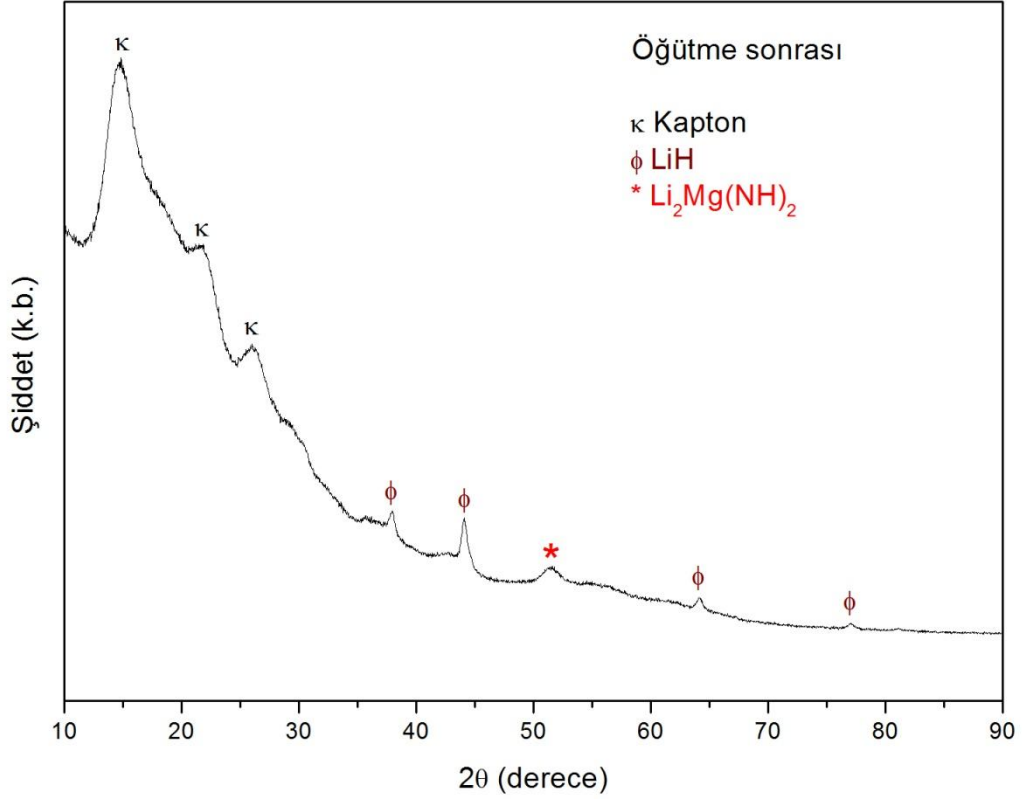


Şekil 3.15. 2LiNH₂/1,1MgH₂ sitokiyometrik oranında karıştırılan Ca(BH₄)₂ katkılı malzemenin 500 ml hacimli havadaki öğütme işleminden, hidrojen soğurma ve hidrojen salma reaksiyonlarından sonraki FTIR desenleri.

Buna göre öğütme işleminden sonra yapıdaki LiNH₂ bileşiğinin büyük oranda Mg(NH₂)₂'e dönüştüğü görülmektedir. Malzeme öğütüldükten sonra havan içinden çıkartmak için havanın kapağı açıldığında örnekten bir miktar gaz çıkışı gözlemlendi. Öğütme işleminden sonra yapılan FTIR ölçümümde de 3175 cm⁻¹ civarında zayıf bir soğurma deseni görülmektedir. Buna göre örnekte hidrojen salımı sonrası oluşan Li₂Mg(NH)₂ yapısı da az miktarda bulunmaktadır. Bu durum havan açıldığı esnada gözlenen gaz çıkışını açıklamaktadır. Buna göre öğütme işlemi esnasında yapıdan bir miktar hidrojen salımı gerçekleşmiştir. Öğütülen malzeme Sievert

sisteminde hidrojen salım reaksiyonunu gerçekleştirdikten sonra yapılan FTIR ölçümünde ise 3175 cm^{-1} 'de gözlenmesi beklenen $\text{Li}_2\text{Mg}(\text{NH})_2$ yapısına ait soğurma deseni daha belirgin bir şekilde gözlenmektedir. Hidrojen soğurma reaksiyonu gerçekleştirildikten sonra ise yapıda 2.10'da verilen kimyasal reaksiyon ile uyumlu olarak tekrar $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2$ oluşumu gerçekleşti.

Malzemelerin yapısal analizi için FTIR ölçümleri ile beraber XRD ölçümleri de yapıldı. KS10 isimli örneğin öğütme işleminden sonraki XRD ölçümünün sonuçları şekil 3.16'da görülmektedir. Ölçüm sonuçlarında kristal düzlemlerinden az miktarda x-ışını kırınımı sinyali geldiği gözlenmektedir. Bu sonuç malzemenin daha çok amorf yapıda olmasından kaynaklanmaktadır. Uzun süreli mekanik öğütme işlemine tabi tutulan malzemelerin kristal yapılarının bozularak amorf yapıya geçmeleri beklenen bir durumdur ve ölçüm sonuçları da bu öngörü ile uyum içindedir. Bununla beraber malzemeleri örnekleri hava atmosferinden yalıtılmak için kullanılan kapton malzemedeki ölçüm esnasında sinyal gelmektedir. XRD deseninde kaptondan gelen sinyal şekil üzerinde belirtilmektedir. Öğütme işleminin sonunda malzemede $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2$ ve LiH yapılarının oluşması beklenmektedir. Örnek çoğunlukla amorf yapıda olsa da, az miktarda kristal LiH oluşumuna ait kırınım pikleri de XRD deseninde görülmektedir. Oluşan LiH kübik yapıdadır ve uzay grubu $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$ 'dir. Kristal yapıda oluşan LiH'in ortalama kristalit boyutu Scherrer formülü kullanılarak $16,62\pm 0,30\text{ nm}$ olarak belirlenmiştir. Boyut hesaplanırken $2\theta=44,1^\circ$ 'deki pik kullanıldı. Bununla beraber yine aynı ölçüm deseninde $\text{Li}_2\text{Mg}(\text{NH})_2$ yapısına ait kırınım piki de gözlenmektedir. Bu durum FTIR ölçümünde elde edilen sonuç ile uyum içindedir ve öğütme sırasında yapıdan bir miktar hidrojen salımı gerçekleştiğini göstermektedir.

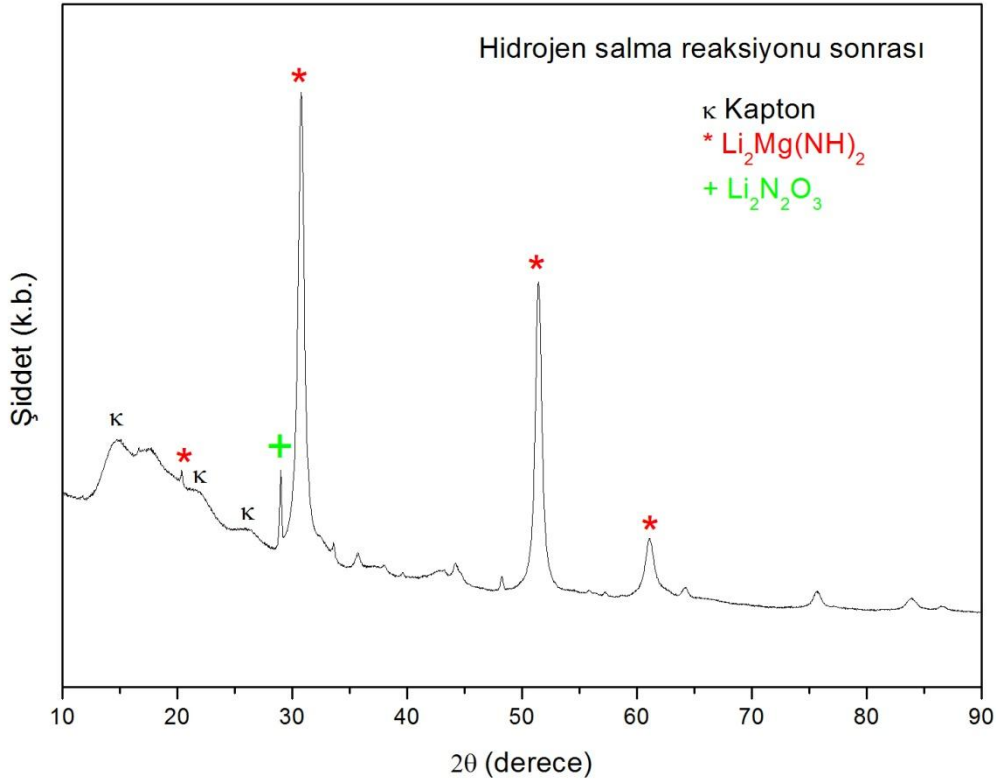


Şekil 3.16. KS10 isimli örneğin öğütme işleminden sonra yapılan XRD ölçümü

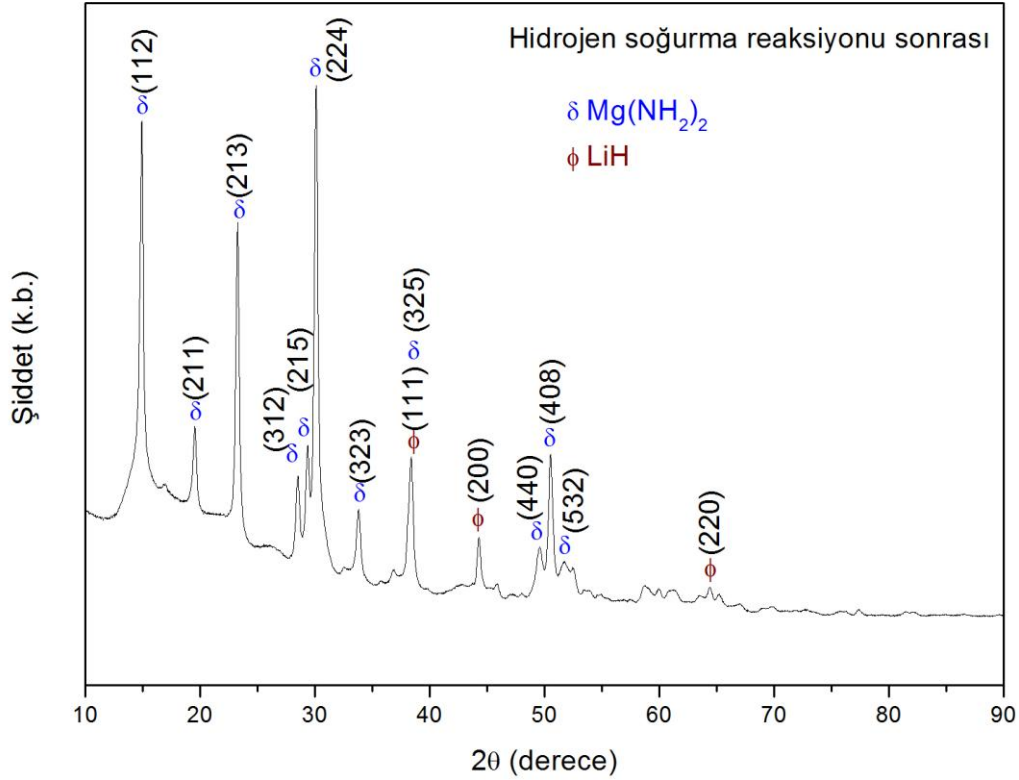
Mekanik öğütme yöntemi ile hazırlanan malzemenin, Sievert sisteminde hidrojen salma reaksiyonunu gerçekleştirdikten sonra yapılan XRD ölçümünün sonucu şekil 3.17'da görülmektedir. Hidrojen soğurma reaksiyonunu gerçekleştirebilmesi için malzeme Sievert sisteminde 180 °C'ye kadar ısıtıldı. Hidrojen salımını gerçekleştiren malzemenin XRD deseninde, öğütme işleminden sonra yapılan XRD ölçümü sonuçlarına göre daha keskin kırınım pikleri görülmektedir. Mekanik öğütme sonucu amorf yapıda olan malzemenin uygulanan ısıl işlem sonucu kristallenme oranı artmıştır. Bununla beraber desende $\text{Li}_2\text{Mg}(\text{NH})_2$ yapısına ait pikler görülmektedir. Yani 2.10 numaralı reaksiyonla uyumlu bir şekilde malzeme hidrojen salmış ve reaksiyon sonunda $\text{Li}_2\text{Mg}(\text{NH})_2$ bileşiği oluşmuştur. Oluşan $\text{Li}_2\text{Mg}(\text{NH})_2$ ortorombik yapıdadır ve uzay grubu $\text{Iba}2$ 'dir. Kristal yapıda oluşan $\text{Li}_2\text{Mg}(\text{NH})_2$ 'nin ortalama kristalit büyüklüğü $13,07 \pm 0,15$ nm'dir. Boyut hesaplamak için $2\theta = 30,8^\circ$ 'deki pik kullanıldı. Fakat XRD deseninde $\text{Li}_2\text{Mg}(\text{NH})_2$ yapısının karakteristik piklerinden farklı pikler de gözlenmektedir. Ölçümde gözlenen bu farklı pikler $\text{Li}_2\text{N}_2\text{O}_3$ yapısına uymaktadır. Bu durum yapıda oksijen kontaminasyonu olduğunu göstermektedir. Malzemelerin hazırlanması ve ölçümlerin yapılması esnasında örneklerin hava ile temas etmemesi için asal gaz

ortamında çalışılmasına rağmen yapıya az da olsa oksijen girmesi engellenememiştir.

Hidrojen salma reaksiyonundan sonra malzeme hidrojen soğurma reaksiyonunu gerçekleştirmek için yine Sievert sisteminde, 30 bar hidrojen basıncı altında 150 °C'ye kadar ısıtıldı ve hidrojen soğurumu gerçekleştikten sonra XRD ölçümü yapıldı. XRD ölçümünün sonuçları şekil 3.18'de görülmektedir. Bu sonuçlara göre yapıda beklendiği gibi $Mg(NH_2)_2$ ve LiH oluşumu gözlenmiştir. Oluşan LiH kübik yapıdadır ve uzay grubu $Fm3m$ 'dir. $Mg(NH_2)_2$ ise tetragonal yapıdadır ve uzay grubu $I41/acd$ 'dir. Oluşan $Mg(NH_2)_2$ ve LiH'in ortalama kristalit büyüklükleri sırasıyla $23,92 \pm 0,22$ ve $18,34 \pm 0,39$ nm'dir. Boyut hesaplamalarında $Mg(NH_2)_2$ için $2\theta=30,2^\circ$ ve LiH için $2\theta=38,4^\circ$ 'deki pikler kullanıldı.



Şekil 3.17. KS10 isimli örneğin hidrojen salma reaksiyonu gerçekleştirdikten sonraki XRD ölçümü



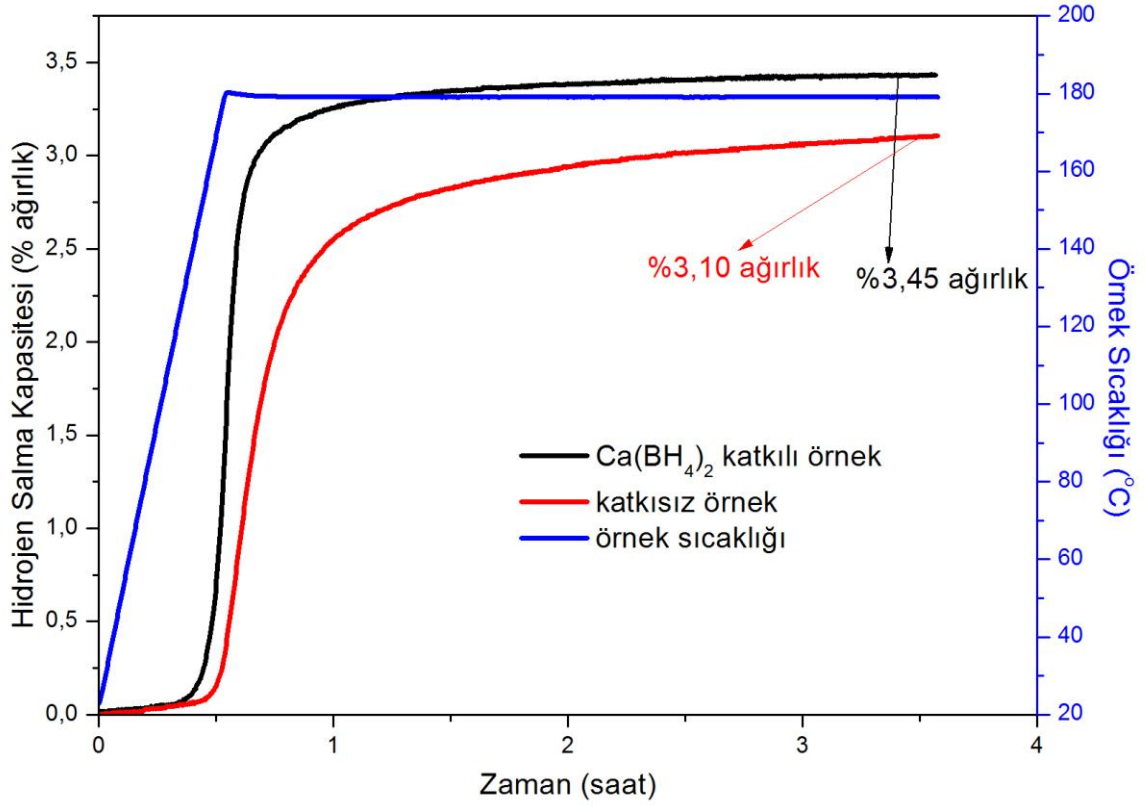
Şekil 3.18. KS10 isimli örneğin hidrojen soğurma reaksiyonu gerçekleştirdikten sonraki XRD ölçümü

3.4.4 Katalizör katkısının malzemenin kinetik özellikleri üzerindeki etkisi

Çalışmanın bu aşamasında 500 ml hacimli havanda 600 dev/dak, 48 saat ve 1/60 örnek/top ağırlığı oranı ile öğütülerek hazırlanan örnek KS10'un, Sievert sistemi kullanılarak, hidrojen soğurma ve salma reaksiyonlarının kinetik özellikleri araştırıldı. Yine aynı öğütme parametreleri ile öğütülerek fakat katalizör eklenmeden hazırlanan KS11 isimli örnek ile ağırlıkça %5 Ca(BH₄)₂ katkılı KS11 numaralı örneğin hidrojen soğurma ve salma reaksiyonları karşılaştırılarak katalizörün reaksiyonların kinetiği üzerindeki etkileri incelendi.

Sievert sistemi ile yapılan kinetik ölçümlere hidrojen salma reaksiyonu ile başlandı. Bu reaksiyon sistemde 1 bar hidrojen basıncı altında ve 180°C sıcaklıkta gerçekleştirildi. Katalizör katkılı ve katkısız malzemelerin hidrojen salma reaksiyonlarının kinetik ölçümü Şekil 3.19'de karşılaştırmalı olarak görülmektedir. Sievert sistemi kinetik ölçümler sonucunda salınan ya da soğurulan hidrojen atomu miktarını mol cinsinden vermektedir. Buna göre yapılan ölçümler sonucunda elde edilen, salınmış ya da soğurulmuş hidrojenin ağırlığı, verilen mol değerleri ile hesaplanmış, daha sonra da bu ağırlıktaki hidrojenin örneğin

ağırlığının yüzde kaçını oluşturduğu belirlenmiştir. Grafiklerde verilen %ağırlıkça kapasite değerleri bu şekilde hesaplanmıştır.

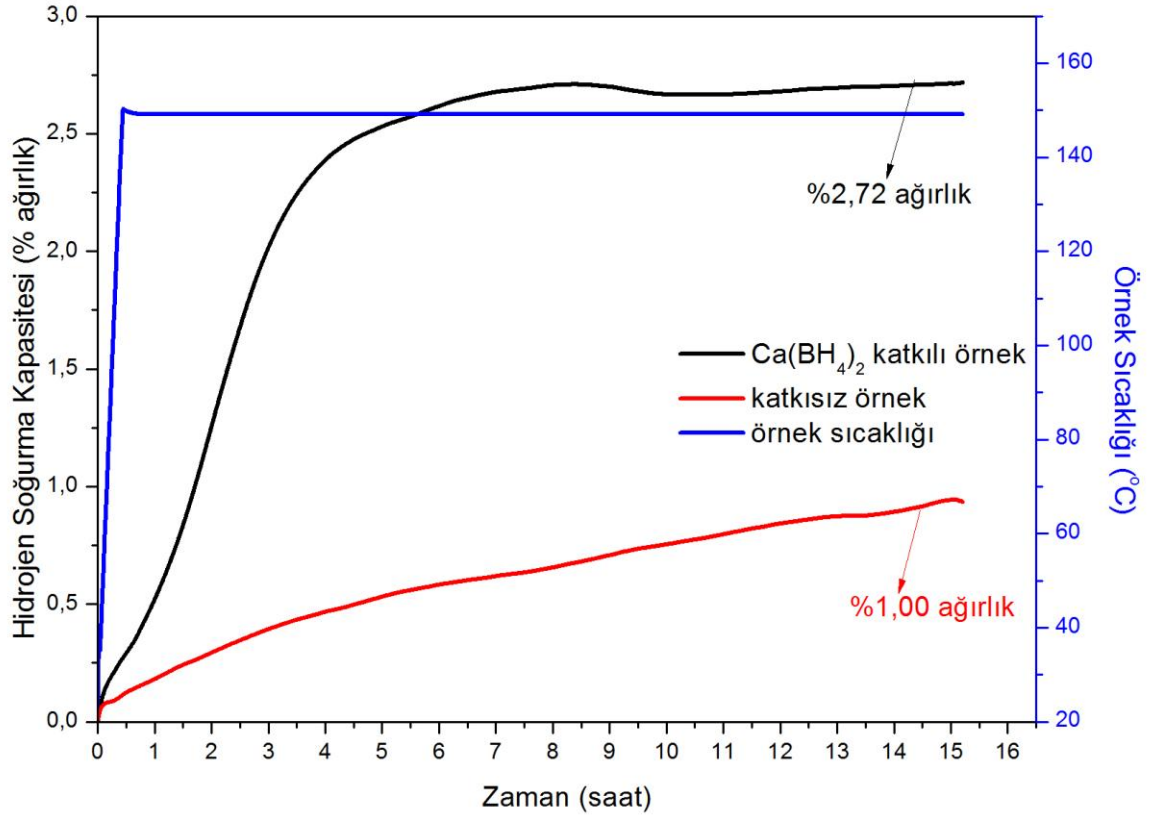


Şekil 3.19 Katalizör katkılı KS10 isimli ve katalizör katkısız KS11 isimli örneğin hidrojen salma reaksiyonlarının kinetik ölçümü

Şekildeki salma eğrilerinden de açıkça görüldüğü gibi katalizör katkılı malzeme hidrojen salma reaksiyonunu katkısız malzemeye göre daha hızlı tamamlamaktadır. Her iki malzemenin kinetik ölçümü de eşit süreler boyunca gerçekleştirildi. Fakat aynı sürede katkılı malzeme ağırlıkça %3,45 hidrojen salarken, katkısız malzeme ağırlıkça %3,10 hidrojen salabildi. Yani aynı süre aralığında katkılı malzemenin saldığı hidrojen miktarı da katkısız malzemeye göre daha fazladır. Bununla beraber katalizör katkılı malzeme, katkısız malzemeye göre hidrojen salım reaksiyonunu kısa sürede tamamlamıştır.

Hidrojen salma reaksiyonlarının kinetik ölçümleri yapılan ve bu sayede hidrojen salım reaksiyonlarını tamamlayan örneklerin bir sonraki aşamada hidrojen soğurma reaksiyonlarının kinetik ölçümleri yapıldı. Buna göre hidrojen salımını tamamlamış malzemelerin 30 bar hidrojen basıncı altında ve 150 °C sıcaklıkta hidrojen soğurma reaksiyonunu gerçekleştirmesi sağlandı. Katalizör katkılı ve

katkısız malzemelerin hidrojen soğurma reaksiyonlarının kinetik ölçümü şekil 3.20'de karşılaştırmalı olarak gösterilmektedir.

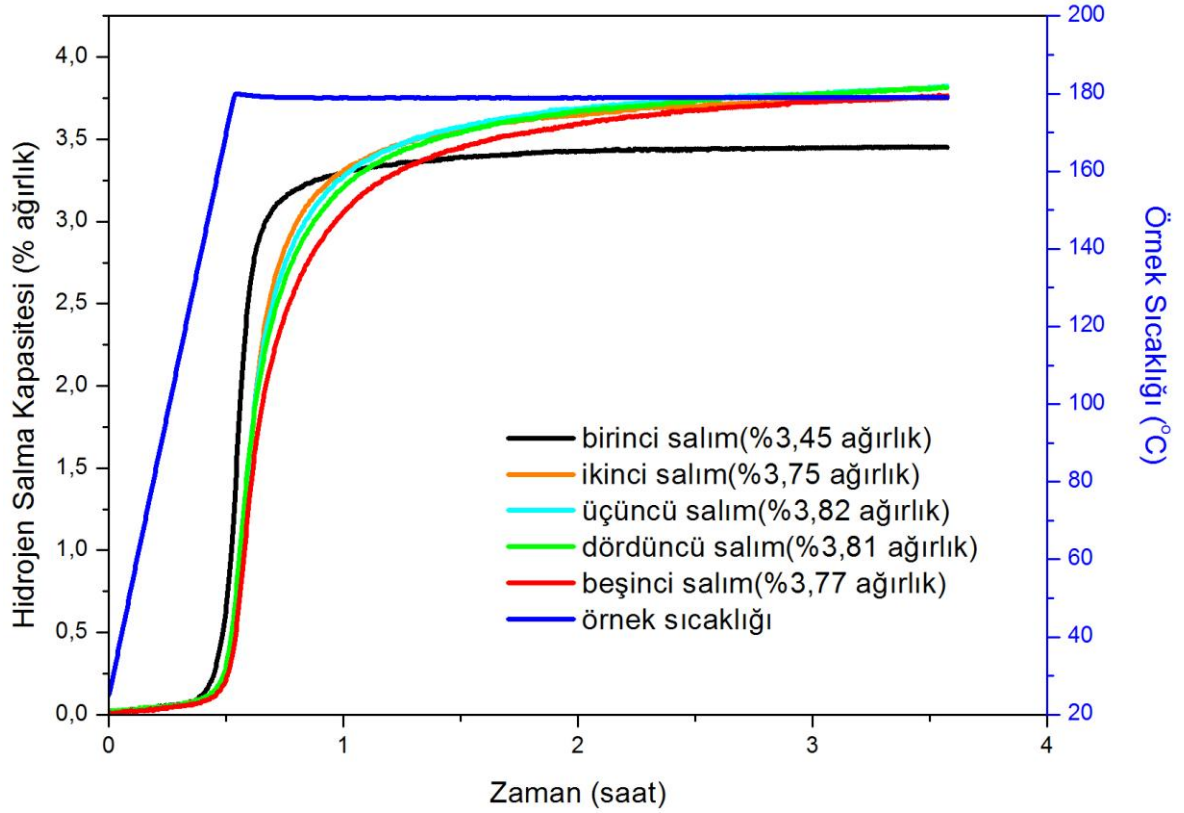


Şekil 3.20. Katalizör katkılı KS10 isimli ve katalizör katkısız KS11 isimli örneğin hidrojen soğurma reaksiyonlarının kinetik ölçümü

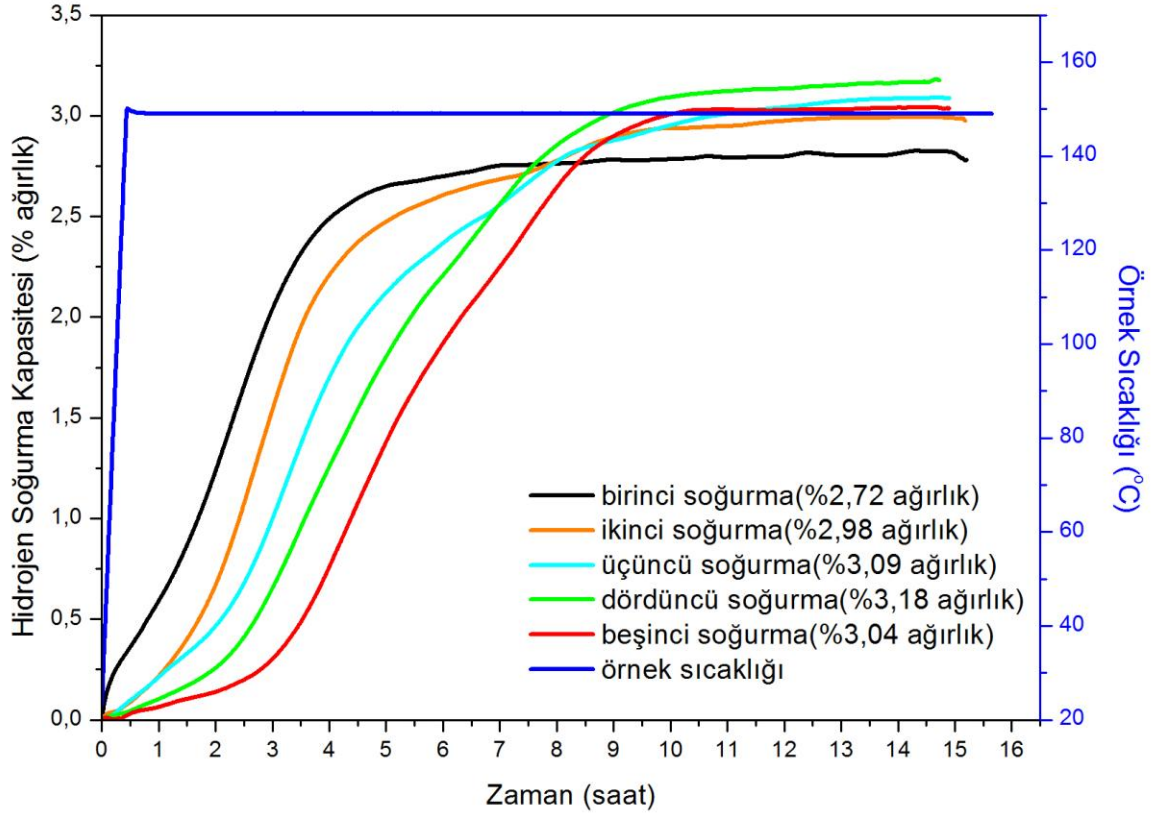
Kinetik ölçümlerin sonuçlarına göre katalizör katkılı malzeme hidrojen soğurma reaksiyonunu katkısız malzemeye göre çok daha hızlı bir şekilde gerçekleştirildi. Her iki malzemenin kinetik ölçümüne de 15 saat boyunca devam edildi. Fakat bu süre aralığında katkısız malzeme hidrojen soğurma reaksiyonunu katkılı malzemeye göre çok daha yavaş gerçekleştirmesinin yanında, doyuma da ulaşamadı. Aynı süre aralığında katkılı malzeme ağırlıkça %2,72 kapasite ile hidrojen depolarken, katkısız malzeme ağırlıkça %1 hidrojen depolayabildi. Yani katkısız malzeme depolama kapasitesi olarak da katkılı malzemeye göre daha kötü performansa sahiptir.

Katalizör katkılı ve katkısız malzemelerin kinetik özellikleri karşılaştırıldıktan sonra katkılı malzemenin birinci soğurma ve birinci salma reaksiyonlarındaki performansının tekrarlanabilirliği test edildi. Bunun için katkılı malzemenin önce 1 bar hidrojen basıncı altında 180 °C sıcaklıkta salım reaksiyonunu

gerçekleştirdikten sonra, 150 °C ve 30 bar basınç altında hidrojen soğurma reaksiyonunu gerçekleştirmesi sağlandı ve böylece bir çevrim boyunca kinetik ölçümler yapıldı. Daha sonra bu çevrim aynı örnek üzerinde beş kere tekrarlandı ve bu süreçte kinetik ölçümler yapılmaya devam edildi. Katalizör katkılı malzemenin beş çevrim boyunca hidrojen salma ve hidrojen soğurma kinetik ölçümleri sırasıyla şekil 3.21 ve şekil 3.22’de görülmektedir.



Şekil 3.21. Katalizör katkılı KS10 isimli örneğin hidrojen salma reaksiyonunun beş çevrim boyunca kinetik ölçümü



Şekil 3.22. Katalizör katkılı KS10 isimli örneğin hidrojen soğurma reaksiyonunun beş çevrim boyunca kinetik ölçümü

Ölçüm sonuçlarına göre hem hidrojen salma hem de hidrojen soğurma reaksiyonları, birinci çevrimden sonra daha yavaş bir şekilde ilerlemeye başladı ve reaksiyonların doyuma ulaşması daha uzun sürdü. Fakat ikinci reaksiyondan itibaren salım reaksiyonunun hızında büyük bir değişme gözlenmedi. Bununla beraber birinci reaksiyondan sonra azalmaya başlayan soğurma reaksiyonunun ilerleme hızı beşinci çevrime kadar azalmaya devam etti. Hidrojen salım reaksiyonlarının kapasitesi birinci salım reaksiyonundan sonra artış gösterdi fakat ikinci reaksiyondan sonra beş çevrim boyunca hemen hemen aynı seviyede kaldı. Hidrojen soğurma reaksiyonlarının kapasitesi de salım reaksiyonlarına benzer şekilde birinci reaksiyondan sonra artış gösterdi. Fakat salım reaksiyonlarından farklı olarak soğurma kapasitesindeki artış dördüncü çevrime kadar devam etti. Beşinci çevrimde ise kapasitede bir miktar azalma gözlemlendi.

Katı fazda hidrojen depolamak için hazırlanan malzemelerin, hidrojen soğurma ve salma reaksiyonları, daha önceki bölümlerde de belirtildiği gibi birden fazla adımdan oluşan karmaşık bir süreçtir. Bu adımlardan bir tanesinin diğerlerine göre daha yavaş ilerlemesi reaksiyonun hızını sınırlamaktadır. Bu adım reaksiyon hızını

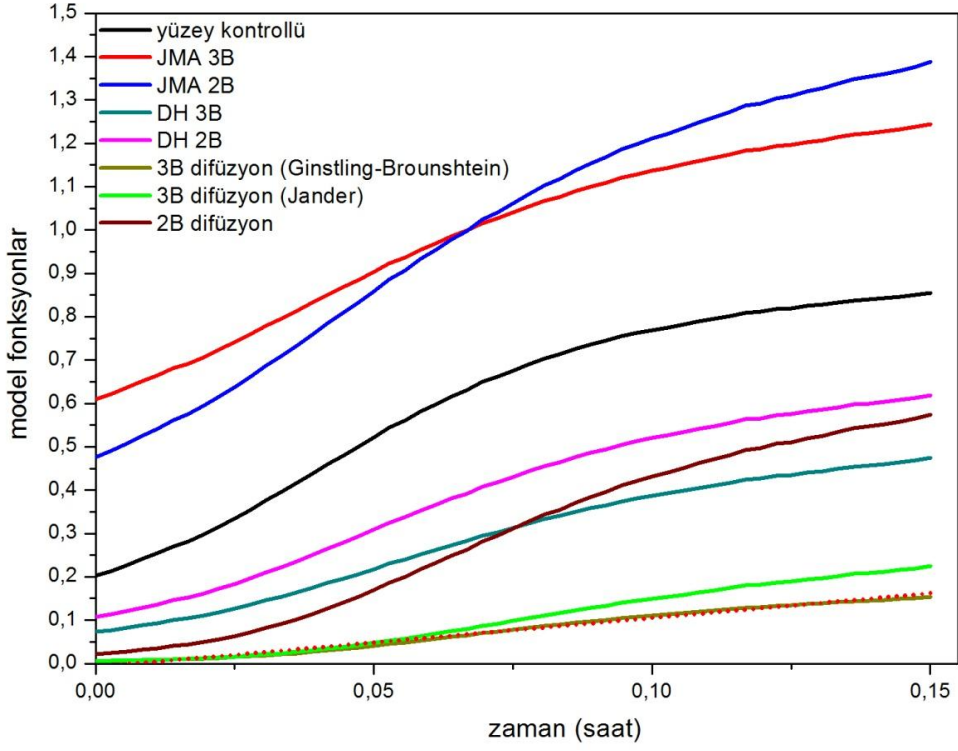
belirleyici adım olarak adlandırılır. Malzemelerin kinetik ölçümlerinden elde edilen hidrojen soğurma ve salma eğrilerinden faydalanarak reaksiyonun ilerleme hızını belirleyen adım bulunabilir. Bu adımı bulabilmek için teorik reaksiyon modellerinden faydalanılır ve bu modellerin matematiksel ifadeleri ile elde ettiğimiz deneysel kinetik ölçüm sonuçları karşılaştırılarak reaksiyonun en yavaş adımı belirlenebilir (Barkhordarian et al. 2006; Agresti, 2010). Deneysel verilerin karşılaştırıldığı kinetik modeller ve bunların matematiksel ifadeleri çizelge 3.3'de verilmiştir. Verilen matematiksel ifadeler, reaksiyonun zamana bağlı gerçekleşme oranı olan α değerini içeren fonksiyonlardır. α 'nın bütün fonksiyonları reaksiyon sabiti olan k 'ya doğrusal olarak bağımlıdır. Eşitliklerin sol tarafında yer alan farklı modellere ait farklı α fonksiyonlarının aldığı değerler zamana bağlı olarak çizdirildiğinde, elde edilen eğrilerin doğrusal fonksiyona en yakın olanı, deneysel olarak gerçekleştirdiğimiz reaksiyonun ilerleme hızını belirleyen adımı göstercektir.

Bu aşamada ilk önce elde ettiğimiz hidrojen soğurma ve salma eğrilerindeki %ağırlıkça kapasite değerleri normalize edilerek reaksiyonların zamana bağlı oluşma miktarları yani, α değerleri hesaplandı. Daha sonra α değerleri çizelge 3.3'de verilen eşitliklerin sol tarafındaki fonksiyonlara yerleştirilerek bu ifadelerin zamana bağlı değişim eğrileri elde edildi. Elde edilen eğrilerin doğrusal fonksiyona uygunluğu test edildi ve doğrusal fonksiyona en uygun modeller belirlendi. Belirlenen modeller deneysel olarak gerçekleştirdiğimiz reaksiyonların ilerleme hızını belirleyen adımları göstermektedir. Eğrilerin doğrusal fonksiyona uygunluğunu test etmek için grafik çizimi ve veri analizinde kullanılan Origin yazılımından faydalanıldı. Bu yazılım kullanıcı tarafından oluşturulan eğrileri doğrusal fonksiyonlara oturtmakta ve bu eğrilerin doğrusal fonksiyonlara uygunluğunu belirleyen R^2 değerlerini de vermektedir. R^2 bir eğrinin bir fonksiyon ile uyumlu olup olmadığını belirleyen bir katsayıdır. Eğer R^2 değeri 0'a yakınsa eğriler doğrusal fonksiyon ile uyumlu değildir. R^2 'nin 1'e yakın değerler alması ise eğrinin doğrusal fonksiyon ile uyumlu olduğunu gösterilir. Eğrilerin hangisinin doğrusal fonksiyon ile diğerlerine göre daha uyumlu olduğunu belirlemek için karşılaştırmalar sonucunda elde edilen R^2 değerleri kıyaslandı. Yapılan hesaplamalar sonucu katalizör katkılı ve katkısız malzemelerin hidrojen salma reaksiyonları için elde edilen model fonksiyonların zamana bağlı değişim eğrileri ve bu eğrilerden doğrusal fonksiyona en uyumlu olanı sırasıyla şekil 3.23 ve şekil

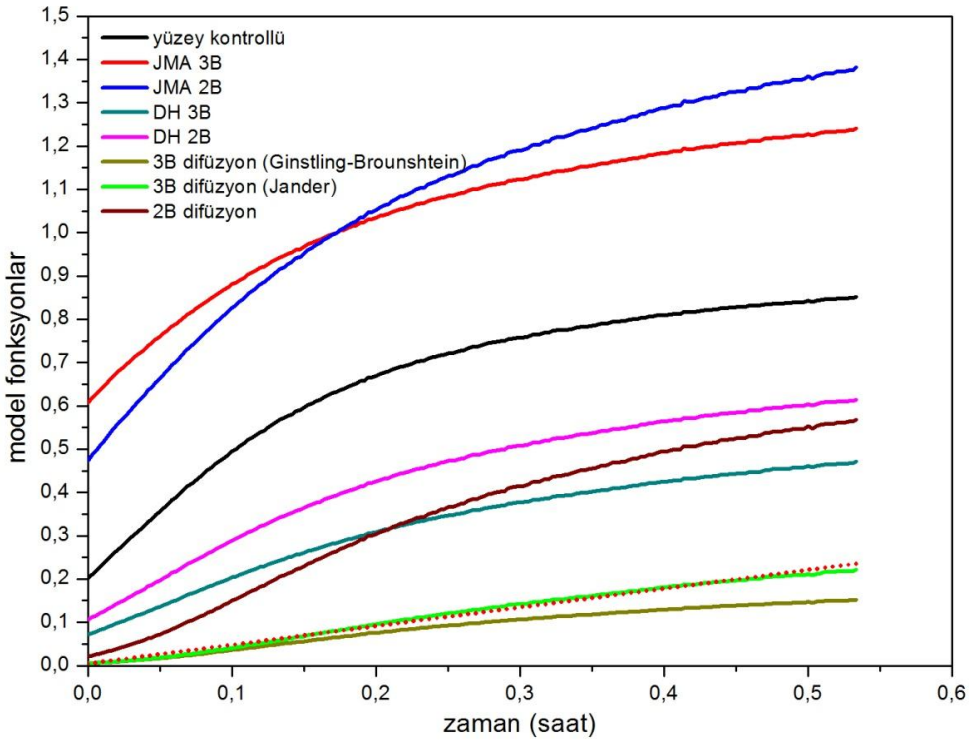
3.24'de görülmektedir. Aynı şekilde katkılı ve katkısız malzemelerin hidrojen soğurma reaksiyonları için yapılan hesaplama sonucu elde edilen eğriler ve bunlardan doğrusal fonksiyonlara en uyumlu olanları sırasıyla şekil 3.25 ve şekil 3.26'da verilmiştir.

Çizelge 3.3 Katı hal reaksiyon modelleri (Mao, 2011)

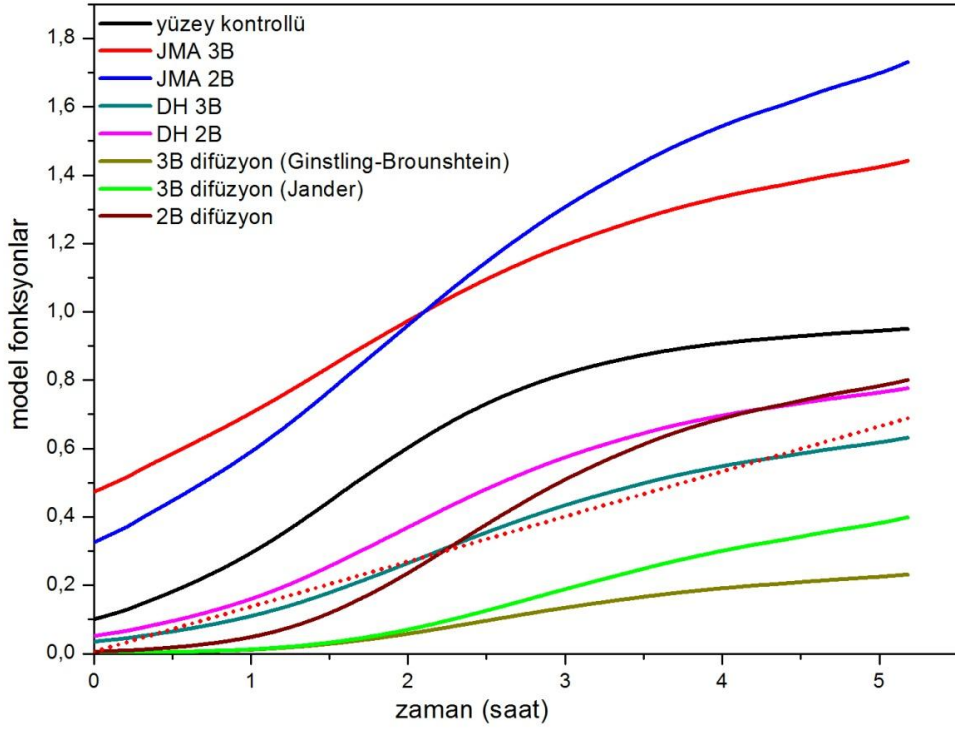
MODEL	MATEMATİKSEL İFADE
Yüzey kontrollü (kimyasal soğurma)	$\alpha = kt$
3 boyutlu Johnson-Mehl-Avrami (JMA3B) (Oluşan çekirdeğin sabit arayüzey hızı ile üç boyutlu olarak büyümesi)	$[-\ln(1 - \alpha)]^{1/3} = kt$
2 boyutlu Johnson-Mehl-Avrami (JMA2B) (Oluşan çekirdeğin sabit arayüzey hızı ile iki boyutlu olarak büyümesi)	$[-\ln(1 - \alpha)]^{1/2} = kt$
3 boyutlu daralan hacim (DH3B) (Sabit arayüzey hızı ile üç boyutlu büyüme)	$1 - (1 - \alpha)^{1/3} = kt$
2 boyutlu daralan hacim (DH2B) (Sabit arayüzey hızı ile iki boyutlu büyüme)	$1 - (1 - \alpha)^{1/2} = kt$
3 boyutlu difüzyon (Jander modeli)	$[1 - (1 - \alpha)^{1/3}]^2 = kt$
3 boyutlu difüzyon (Ginstling-Brounshtein modeli)	$1 - \left(\frac{2\alpha}{3}\right) - (1 - \alpha)^{2/3} = kt$
2 boyutlu difüzyon	$[(1 - \alpha)\ln(1 - \alpha)] + \alpha = kt$



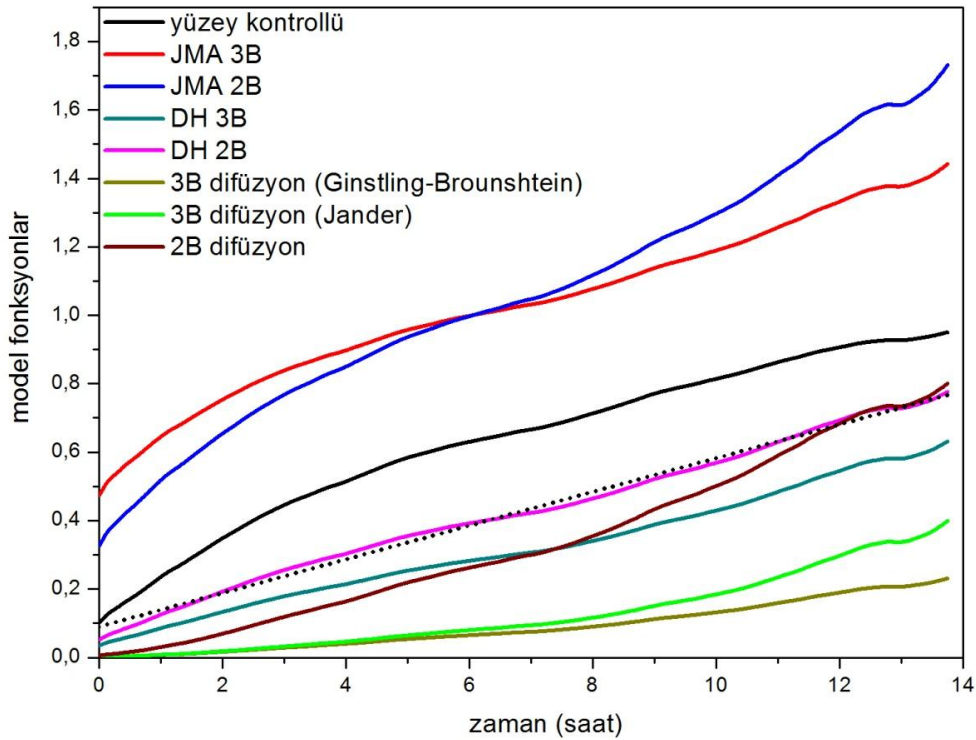
Şekil 3.23. Katalizör katkılı KS10 isimli örneğin hidrojen salma reaksiyonunun teorik modeller ile karşılaştırması



Şekil 3.24. Katalizör katkısız KS11 isimli örneğin hidrojen salma reaksiyonunun teorik modeller ile karşılaştırması



Şekil 3.25. Katalizör katkılı KS10 isimli örneğin hidrojen soğurma reaksiyonunun teorik modeller ile karşılaştırması



Şekil 3.26. Katalizör katkısız KS11 numaralı örneğin hidrojen soğurma reaksiyonunun teorik modeller ile karşılaştırması

Yapılan karşılaştırmalar sonucunda katalizör katkılı malzemenin hidrojen salma reaksiyonunun hızını belirleyen adım Ginstling-Brounshtein difüzyon modeli ile açıklanabilmektedir. Bu model ile oluşturulan eğrinin lineer fonksiyon ile uyumu test edildiğinde $R^2=0,9867$ çıkmıştır ve diğer fonksiyonların R^2 değerlerine göre 1'e daha yakın bir değerdir. Katkısız malzeme için en uygun model ise bir başka difüzyon modeli olan Jander modelidir. Bu model $R^2=0,9911$ değeri ile lineer fonksiyona diğer modellerden daha yakındır. Buna göre her iki malzemenin hidrojen salım reaksiyonunun hızını belirleyen faktör parçacıkların katı yapı içinde difüz edebilme hızıdır. Malzemelerin hidrojen soğurma ölçümlerinden elde edilen veriler ile yapılan karşılaştırmaya göre ise, katalizör katkılı malzemenin reaksiyon hızını belirleyen süreç, $R^2=0,9844$ değeri ile lineer fonksiyona en uygun olan 3 boyutlu daralan hacim, katkısız malzemede ise $R^2=0,9940$ değeri ile 2 boyutlu daralan hacim modeli ile açıklanabilmektedir.

4 SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Yapılan çalışmanın ilk kısmında $\text{LiNH}_2/\text{MgH}_2$ karışımı farklı öğütme hızları ile farklı sürelerde öğütülerek $\text{LiNH}_2/\text{MgH}_2$ karışımının, $\text{LiH}/\text{Mg}(\text{NH}_2)_2$ karışımına dönüşümünün gerçekleşmesini sağlayan ideal öğütme parametreleri belirlendi. Daha sonra $\text{LiNH}_2/\text{MgH}_2$ karışımına katalizör malzemeler eklenerek, belirlenen ideal öğütme parametreleri ile öğütüldü ve karışımın hidrojen salma reaksiyonunun katalizörsüz karışıma göre daha düşük sıcaklıklarda gerçekleştiği belirlendi. Bununla beraber katalizör katkılı karışımın katkısız karışıma göre hidrojen soğurma ve salma reaksiyonlarını daha hızlı bir şekilde gerçekleştirdiği gözlemlendi. $\text{LiNH}_2/\text{MgH}_2$ karışımı, günlük uygulamalarda kullanılacak hidrojen depolama malzemeleri için Amerikan Enerji Bakanlığı tarafından belirlenen hedeflere en yakın özellikleri taşıyan malzemelerden biridir. Dolayısıyla bu karışımın, bu güne kadar elde edilen değerlerden düşük sıcaklıklarda ve hızlı bir şekilde reaksiyona girebilmesi, bu malzemenin ideal bir enerji kaynağı olmasını sağlayacaktır. Çalışma kapsamında katalizör katkısı ile reaksiyon sıcaklığının düşürülmesi ve reaksiyonların hızlandırılması bu malzemeyi ideal özelliklere yaklaştırması anlamında önemlidir.

Çalışma kapsamında başlangıç malzemeleri olarak LiNH_2 ve MgH_2 kullanılmıştır. Bu malzemelerin tersinmez bir reaksiyona girerek $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2$ ve LiH bileşiklerini oluşturmakta ve hidrojen soğurma ve salma olayı bu bileşikler arasında gerçekleşen reaksiyonlar ile devam etmektedir. Yapılan çalışmanın ilk aşamasında başlangıç malzemesi olan $\text{LiNH}_2/\text{MgH}_2$ karışımının reaksiyona girerek $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2/\text{LiH}$ karışımına dönüşmesi sağlanmıştır. Bu aşamada örnek hazırlama yöntemi olarak mekanik öğütme kullanılmıştır. Mekanik öğütme yönteminin çoğu hidrojen depolama malzemesi üzerinde olduğu gibi Li-Mg-N-H dörtlü sisteminin de hidrojen depolama özelliklerinin geliştirilmesi anlamında olumlu etkileri vardır (Yang et al., 2007; Hu et al. 2011). Mekanik öğütme esnasında malzemeye yoğun bir şekilde enerji aktarılmaktadır ve bu sayede başlangıç malzemeleri reaksiyona girerek yeni bileşikler oluşturabilmektedir. Fakat bunun yanında oluşması istenen reaksiyon için ideal koşullar sağlanmazsa sistemde istenmeyen yan ürünler de oluşabilir (Hu and Fichtner, 2009). Bu nedenle başlangıç malzememiz olan $\text{LiNH}_2/\text{MgH}_2$ karışımı farklı öğütme parametreleri ile öğütülmüş ve beklendiği gibi öğütme esnasında reaksiyona girerek $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2/\text{LiH}$ karışımına dönüşmeye

başlamıştır. Öğütme hızı, öğütme süresi gibi değerler değiştirilerek, farklı parametreler ile yapılan öğütme işlemi sonucunda $Mg(NH_2)_2/LiH$ karışımına dönüşümün en büyük oranda gerçekleşmesini sağlayan parametreler ideal öğütme parametreleri olarak kabul edilmiş ve çalışmanın geri kalanındaki öğütme işlemlerinde de bu parametreler kullanılmıştır. Mekanik öğütme işleminde toz malzemelere yoğun bir şekilde mekanik kuvvet uygulandığından malzemelerde kusurlar oluşmakta ve aynı zamanda kristal yapı da bozulmaktadır. Belli bir öğütme periyodundan sonra ise kristal yapı tamamen bozularak malzemeler amorf yapıya dönüşmektedir. Bu nedenle mekanik öğütme işleminde sonra $LiNH_2/MgH_2$ karışımının $Mg(NH_2)_2/LiH$ karışımına dönüşümünü belirlemek için XRD yöntemi yerine FTIR yöntemi tercih edilmiştir. FTIR ölçümlerinden $LiNH_2$ 'in $Mg(NH_2)_2$ 'ye dönüşümü açık bir şekilde gözlenmektedir (Şekil 3.10). Metal hidritler FTIR ölçümlerinde aktif olmadıkları için (Luo and Sickafoose, 2006) bu ölçüm yöntemi ile sadece $LiNH_2$ 'in $Mg(NH_2)_2$ 'ye dönüşümü incelenmiştir. Yapılan FTIR ölçümlerinin sonuçlarına göre $LiNH_2$ 'in $Mg(NH_2)_2$ bileşiğine dönüşümü, 1/60 örnek/top ağırlığı oranında, 600 devir/dak dönme hızı ve 48 saat öğütme süresinde gerçekleşmiştir.

İdeal öğütme parametreleri belirlendikten sonra $LiNH_2$ ve MgH_2 'nin farklı stokiometrik oranlarda karıştırıldığı ve katalizör olarak CaH_2 ve $Ca(BH_4)_2$ eklenen karışımlar belirlenen parametreler ile öğütüldü. Öğütülen örneklerin TGA ve DSC ölçümleri yapılarak örneklerin hidrojen salma sıcaklıkları ve hidrojen salma kapasiteleri belirlendi. Yapılan DSC ölçümlerinde $LiNH_2$ ve MgH_2 'in 2/1,1stokiometrik oranında karıştırıldığı ve karışıma katalizör olarak ağırlıkça %5 oranında $Ca(BH_4)_2$ eklenerek hazırlanan örneğin endotermik bir reaksiyon olan hidrojen salma reaksiyonunu 171 °C'de gerçekleştirdiği gözlenmiştir. Aynı stokiometrik oranda karıştırılan fakat katalizör eklenmeyen örnek ise hidrojen salımını 187 °C'de gerçekleştirmiştir. Sonuç olarak katalizör olarak $Ca(BH_4)_2$ eklenmesi malzemenin hidrojen salım reaksiyonunu 16 °C daha düşük sıcaklıkta gerçekleştirmesini sağlamıştır. Bununla beraber karışıma katalizör olarak eklenen CaH_2 'nin de hidrojen salma sıcaklığı üzerindeki etkileri incelenmiştir. CaH_2 katkılı örneklerin de, katalizör katılmamış özdeş sistemler ile karşılaştırıldığında hidrojen salımını daha düşük sıcaklıklarda gerçekleştirdikleri gözlemlendi. 2/1 stokiometrik oranında karıştırılarak öğütülen $LiNH_2 /MgH_2$ karışımı katalizör katılmadığı zaman

191 °C'de hidrojen salımı reaksiyonunu gerçekleştirirken CaH_2 ile katkılandığında 184 °C'de gerçekleştirmeye başladı. Aynı bileşikler 2/1,1 stokiometrik oranında karıştırılarak öğütüldüğünde ise, örneğin katkısızken 187 °C olan hidrojen salma sıcaklığı CaH_2 ile katkılandığında 177 °C'ye düştü. Fakat reaksiyonun gerçekleştiği sıcaklıklardaki azalma miktarı, $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$ katkılı malzemelerle kıyaslandığında daha düşük seviyededir. Literatürde, Li-Mg-N-H dördü sistemini ile yapılan çalışmalarda bu malzemelerin hidrojen salma reaksiyonunu 180-220 °C aralığında verimli bir şekilde gerçekleştirdiği gözlenmiştir (Xiong et al., 2004; Yang et al., 2007; Barison et al., 2008; Shahi et al., 2008). Yapılan çalışmada, hidrojen salım reaksiyonunun 170 °C civarında gerçekleştirilebilmesi literatür açısından oldukça önemli bir sonuçtur. Dolayısıyla çalışmanın geri kalan kısmında da $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$ katkılı örneklerin reaksiyonlardaki kinetik özellikleri ve tekrarlanabilirlikleri araştırıldı.

DSC ölçümleri ile beraber örneklerin hidrojen salma kapasitelerini belirlemek için TGA ölçümleri de yapıldı. Yapılan ölçümlerde 2/1,1 stokiometrik oranında LiNH_2 / MgH_2 karışımına $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$ katkılanarak hazırlanan örnek, 400 °C'ye kadar yapılan taramada ağırlıkça %4,8 kapasite ile gaz salımı gerçekleştirirken katkısız örnek ağırlıkça %4,6 gaz salımı gerçekleştirdi. Bu ölçüm sonuçlarına göre katalizör eklenmesinin örneğin hidrojen salma kapasitesine olumsuz bir etkisi olmadığını düşünülebilir. Fakat TGA ölçümleri daha önceki kesimlerde de belirtildiği gibi salınan farklı gaz moleküllerini birbirinden ayıramadığı için, özellikle yapısında azot bulunan malzemelerin hidrojen salma kapasitelerini ölçmekte etkili bir yöntem değildir. Çünkü yapısında azot bulunan sistemler gaz olarak yapıdan dışarı hidrojen gazı ile beraber amonyak da salabilirler ve elde ettiğimiz ağırlıkça kapasite değerlerinin içinde amonyak salımından da gelen katkılar olabilir. Örneğin şekil 3.12'de verilen sonuçlara göre 2/1 stokiometrik oranında LiNH_2 / MgH_2 karıştırılarak ve içine $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$ eklenerek hazırlanmış örneğin ağırlıkça %5,8 oranında gaz saldığı görülmektedir. Fakat bu örneğin teorik olarak salabileceği maksimum hidrojen miktarı ağırlıkça %5,6'dır. Dolayısıyla bu ölçümde amonyak salımından katkı gelmiş olması muhtemeldir. Önceki kesimlerde de belirtildiği gibi hidrojen depolama kapasitesi ölçümü için hacimsel yöntemler daha etkilidir ve çalışma kapsamında bu yöntemle yapılan ölçümler daha doğru sonuçlar vermiştir.

DSC yöntemi ile yapılan bir başka inceleme ise hazırlanan $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$ katkılı karışımın hidrojen salım sıcaklığının hidrojen salma ve soğurma reaksiyonlarının tekrarlanması ile nasıl değiştiğidir. Buna göre dört kere $180\text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklıkta hidrojen salan ve beş kere $150\text{ }^\circ\text{C}$ 'de hidrojen soğuran örnek beşinci hidrojen salma reaksiyonunu $187\text{ }^\circ\text{C}$ de gerçekleştirmiştir. Yani malzeme beş hidrojen çevrimi sonrası daha yüksek sıcaklıklarda hidrojen salmaya başlamıştır. Örneğin termodinamik anlamda gösterdiği bu değişimin sebeplerini daha iyi anlayabilmek için hem hidrojen salma ve soğurma reaksiyonları öncesinde hem de bu reaksiyonlar gerçekleştiikten sonra yapısal analiz yapılmıştır.

FTIR yöntemi ile yapılan yapısal analiz sonucunda, mekanik öğütme sonrası malzemede $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2$ oluşumunun gerçekleştiği gözlenmiştir. Mekanik öğütme yöntemi ile hazırlanan malzemenin Sievert sisteminde gerçekleştirdiği birinci hidrojen salım reaksiyonu sonrasında yapılan FTIR ölçümünde $\text{Li}_2\text{Mg}(\text{NH})_2$ oluşumu gözlemlendi. Bu yapı $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2$ ve LiH 'den oluşan karışımın hidrojen salımını gerçekleştirdikten sonra oluşması beklenen bir yapıdır. Hidrojen salma reaksiyonundan sonra yine Sievert sistemi ile gerçekleştirilen birinci hidrojen soğurma reaksiyonu sonrasında ise FTIR ölçümlerinde tekrar $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2$ oluşumu gözlemlendi. Fakat hidrojen soğurma reaksiyonundan sonra yapılan ölçümlerde 3152 cm^{-1} 'de zayıf bir kızılötesi soğurma piki, 3163 cm^{-1} 'de bu pikin üzerine binmiş zayıf bir omuz deseni görülmektedir. Yapılan çalışmalarda $\text{Li}_2\text{Mg}(\text{NH})_2$ yapısının 3162 , 3175 , 3180 ve 3163 cm^{-1} 'de kızılötesi soğurma piki verdiği gözlenmiştir (Hu et al., 2008; Hu and Fichtner, 2009; Jang, 2011). Bir başka çalışmada ise Mg-Li-N-H sisteminin hidrojen salma reaksiyonlarının farklı aşamalarında 3150 ile 3200 cm^{-1} aralığında farklı yerlerde $\text{Li}_2\text{Mg}(\text{NH})_2$ 'e ait pikler gözlenmiştir (Luo and Sickafoose, 2006). Dolayısıyla örnek hidrojen soğurma reaksiyonu gerçekleştirdikten sonra yapılan ölçümlerde 3152 ve 3163 cm^{-1} 'de gözlenen bu piklerin $\text{Li}_2\text{Mg}(\text{NH})_2$ yapısına ait olduğu söylenebilir. Malzeme tamamen hidrojene doyduktan sonra yapılan ölçümlerde bu yapının gözlenmesi beklenmemektedir. Fakat eğer örnek hidrojene tamamen doycak kadar hidrojen soğuramamışsa yapıda $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2$ ve LiH ile beraber $\text{Li}_2\text{Mg}(\text{NH})_2$ 'de kalabilir. Çalışmanın ilerleyen kesimlerinde hacimsel yöntemlerle yapılan hidrojen soğurma kinetik ölçümlerinde örneğin teorik hidrojen depolama kapasitesinden daha düşük oranlarda hidrojen depoladığı gözlemlendi. Dolayısıyla soğurma sonrası yapıda $\text{Li}_2\text{Mg}(\text{NH})_2$ kalması beklenen bir sonuçtur.

Çalışmanın ilk aşamasında, $\text{LiNH}_2/\text{MgH}_2$, 2/1,1 sitokiyometrik oranıyla ve ağırlıkça %5 $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$ katkısıyla karıştırılıp, 1/60 örnek/top ağırlığı oranıyla, 600 devir/dak dönme hızı ile 48 saat boyunca öğütülmüştü. Öğütme işlemi için 250 ml'lik havan kullanılmıştı. Daha sonra yine aynı sitokiyometrik oranlarla hazırlanan karışım aynı öğütme parametreleri ile fakat 500 ml'lik havanda öğütüldü. Bu öğütme işleminden sonra yapılan FTIR analizinde elde edilen sonuçlar, 250 ml'lik havanda öğütülen $\text{LiNH}_2/\text{MgH}_2$ karışımının FTIR ölçümleri ile karşılaştırıldı. Buna göre iki farklı havanda yapılan öğütme işleminin sonucunda da LiNH_2 'nin $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2$ 'ye dönüştüğü gözlemlendi. Farklı olarak ise 500 ml'lik havanda öğütülen karışımın yapısında bir miktar $\text{Li}_2\text{Mg}(\text{NH})_2$ oluştuğu belirlendi. Örnek öğütüldükten sonra havandan bir miktar gaz çıkışı gözlenmişti dolayısıyla hidrojen salımından sonra oluşan bu fazın gözlenmesi beklenen bir sonuçtur. 500 ml'lik havanda öğütülen örneklerle FTIR ölçümünün yanında XRD ölçüm de yapıldı. Beklendiği gibi malzemenin kristal yapısı bozulduğu için çok belirgin kristal fazlar gözlenmedi. Sadece bir miktar LiH ve $\text{Li}_2\text{Mg}(\text{NH})_2$ 'ye ait kırınım deseni belirlendi. Öğütülmüş örnek birinci hidrojen salma reaksiyonunu gerçekleştirdikten sonra ise beklediği gibi $\text{Li}_2\text{Mg}(\text{NH})_2$ yapısının belirgin pikleri gözlemlendi. Bununla beraber yapıda bir miktar $\text{Li}_2\text{N}_2\text{O}_3$ oluşumu da gözlemlendi. Kullanılan malzemelerin ideal hidrojen soğurma ve salma reaksiyonları kapsamında bu yapı oluşması beklenen bir yapı değildir. Fakat hidrit yapılar oksijenle reaksiyona girme anlamında çok aktif yapılardır ve ortamda az miktarda oksijen bulunması durumunda bile kolayca oksitlenebilirler. Örnek hazırlama ve ölçüm aşamaları mümkün olduğunca oksijen bulunmayan asal gaz ortamında gerçekleştirilmiş olsa bile ortamdaki oksijen kirliliği tamamen engellenememekte ve malzemelerde az miktarda da olsa oksitlenme görülebilmektedir. Hidrojen soğurma reaksiyonu gerçekleştiren örneğin XRD deseninde ise beklediği üzere $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2$ ve LiH oluşumu gözlemlendi. Hazırlanan örneğin öğütme işleminden sonra amorf özellikler göstermesi, hidrojen soğurma ve salma reaksiyonlarından sonra ise kristal yapıya dönmesi örneğin hidrojen salım sıcaklığı üzerinde de etkili olmuştur. Öğütme sonrası büyük oranda amorf fazda olan yapı hidrojeni 171°C 'de salmaktadır. Fakat ardı ardına reaksiyonlar gerçekleştirdikten sonra yapı kristal faza geçmiştir. Bunun sonucunda örneğin hidrojen salma sıcaklığı yükselmiştir.

Bu tez çalışmasında örneklerin incelenen bir başka özelliği ise hidrojen soğurma ve salma reaksiyonlarının kinetiğidir. Sievert sistemi kullanılarak katalizör katkılı ve katkısız örneklerin hidrojen soğurma ve salma kinetik eğrileri elde edildi. Buna göre 1 bar hidrojen basıncı altında ve 180 °C sıcaklıkta yapılan hidrojen salma ölçümleri karşılaştırıldığında katalizör katkılı örneğin katkısız örneğe oranla daha hızlı bir şekilde hidrojen salarak reaksiyonu tamamladığı gözlemlendi (şekil 3.19). Kinetik ölçümlerin sonuçlarından elde edilen verilere göre, katalizör katkılı örnek, saldığı ağırlıkça %3,45 miktarındaki hidrojenin %90'ını reaksiyonun ilk 45 dakikasında salmıştır. Katalizörsüz örnek ise, 45 dakika içinde, reaksiyon sonunda salmış olduğu ağırlıkça %3,10 hidrojenin sadece %65'ini salabilmiştir. Salınan hidrojen miktarı karşılaştırıldığında ise, katkılı örneğin ağırlıkça %3,45 hidrojen salarak, ağırlıkça %3,10 hidrojen salan katkısız örnekten daha fazla hidrojen saldığı belirlendi. Buna göre yapıya $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$ katılmasının hem örneğin hidrojen salım reaksiyonunun kinetiğine hem de salım kapasitesine olumlu katkı yaptığı gözlemlendi.

Örneklerin hidrojen salma reaksiyonları ise 30 bar hidrojen basıncı altında ve 150 °C sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir. Hidrojen soğurma ölçümlerine bakıldığında yine salım reaksiyonlarına benzer bir şekilde katkılı örneğin hidrojen soğurma reaksiyonunu katkısız örneğe oranla daha hızlı bir şekilde tamamlayarak doyuma ulaştığı gözlenmektedir. Buna karşılık katkısız örnek ölçüm süresince doyuma ulaşamamıştır (Şekil 3.20). Malzemelerin hidrojen soğurma kapasitelerine bakıldığında katkılı örnek ağırlıkça %2,72, katkısız malzeme ise ağırlıkça %1 hidrojen soğurabilmiştir. Katalizör katkılı örnek, soğurduğu ağırlıkça %2,72 hidrojenin %90'ını 4,3 saatte soğurmuştur. Katkısız örnek ise 4,3 saatlik sürede, reaksiyon sonunda soğurmuş olduğu, ağırlıkça %1,0 hidrojenin sadece %50'sini soğurabilmiştir. Salım reaksiyonlarına benzer bir şekilde soğurma reaksiyonlarında da $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$ katkısı örnekleri hem kapasite hem de kinetik özellikler anlamında olumlu etkilemiştir.

Katalizör malzemenin, kinetik özellikler ve kapasite anlamında katkısı incelendikten sonra, yine katalizör katkılı örneğin tekrarlanabilirliği test edildi. Bunun için malzeme Sievert sisteminde ard arda hidrojen salma ve soğurma reaksiyonlarına sokuldu. Yapılan ölçümler sonucunda hem hidrojen salma hem de

hidrojen soğurma reaksiyonlarının birinci reaksiyondan sonra daha yavaş ilerlemeye başladığı gözlemlendi. Hidrojen salma ölçümlerinde, örnek birinci hidrojen salım reaksiyonu sonunda saldığı ağırlıkça %3,45 hidrojenin %90'ını, reaksiyonun ilk 45 dakikasında salmıştır. Buna karşın beşinci salım reaksiyonunun ilk 45 dakikasında, reaksiyon sonunda saldığı ağırlıkça %3,77 hidrojenin sadece %63'ünü salabilmiştir. Hidrojen soğurma ölçümlerinde ise örnek, birinci hidrojen soğurma reaksiyonunun sonunda soğurduğu ağırlıkça %2,72 hidrojenin %90'ını reaksiyonun ilk 4,3 saatinde soğurmuştur. Fakat beşinci soğurma reaksiyonunun ilk 4,3 saatinde, reaksiyon sonunda soğurduğu ağırlıkça %3,04 hidrojenin sadece %32'sini soğurabilmiştir. Reaksiyonlar tekrarlandıkça, reaksiyon hızının azalmasına karşın, her iki reaksiyon türünde de birinci reaksiyondan sonra kapasitede artış gözlemlendi. Birinci hidrojen salma reaksiyonunda örnek ağırlıkça %3,45 hidrojen salarken, beşinci reaksiyonda bu değer ağırlıkça %3,77'ye yükselmiştir. Birinci hidrojen soğurma reaksiyonunda ise örnek ağırlıkça %2,72 hidrojen soğururken, beşinci reaksiyonda bu değer ağırlıkça %3,04'e yükselmiştir. Hidrojen ile kimyasal bağ yaparak hidrojen depolayan hidrit yapılarında, hidrojen salımı esnasında kristal örgüden hidrojen atomları çıkınca örgü hacminde bir daralma, hidrojen soğurma esnasında örgü içine hidrojen atomları girdikçe örgü hacminde bir genişleme gözlenir. Bu genişleme ve daralma sürecinde malzemede kırılmalar meydana gelir ve yapıda yeni reaktif yüzeyler oluşur. Ayrıca malzemenin hidrojen salım veya soğurma reaksiyonunu gerçekleştirebilmesi için belli bir sıcaklığa kadar ısıtılması gereklidir. Bu ısıtma işlemi ile malzemenin yüzeyinde oluşmuş olabilecek oksit tabakası da kırılır. Hem genişleme ve daralma esnasında meydana gelen kırılmalar hem de malzeme yüzeyinde oluşmuş olabilecek oksit tabakasının kırılması sonucu malzeme daha reaktif bir hale gelir. Malzemenin hidrit yapı oluşturabilmek için daha aktif hale geldiği birinci salım ve soğurma reaksiyonu çevrimine aynı zamanda aktivasyon süreci de denilebilir. Dolayısıyla birinci çevrim esnasında daha aktif hale gelen malzemenin sonraki çevrimlerde birinci çevrime oranla daha yüksek oranlarda soğurma ve salma gerçekleştirmesi beklenmektedir. Ölçüm sonucunda elde edilen sonuçlarda bunu doğrulamaktadır. Katı fazdaki yapıların hidrojeni daha hızlı bir şekilde soğurabilmesi ya da salabilmesi için yapıda kusurlar oluşmalıdır. Kusurlar oluşan yapı içinde hidrojen atomları daha hızlı bir şekilde difüz edebilirler. Aynı zamanda yapının amorf olması da hidrojen difüzyonunu hızlandırır. Düzenli kristal yapılar içinde hidrojen atomu

daha yavaş ilerleyebilmektedir. Yapılan XRD ölçümlerine bakıldığında öğütme sonrası elde edilen malzemelerde kristal yapı büyük ölçüde bozulmuş malzeme amorf bir yapıya dönmüştür. Ancak birinci soğurma ve salma reaksiyonlarının gerçekleşebilmesi için malzeme ısıtılmış ve ısıtılan malzeme tekrar düzenli kristal bir yapı kazanmıştır. Dolayısıyla hidrojen atomları içinde kusurlar bulunan amorf yapılarda daha hızlı bir şekilde ilerlerken, kusurları kaybolmuş ve düzenli kristal yapıya dönüşmüş malzeme içinde daha yavaş ilerlemektedirler. Bunun sonucunda da birinci hidrojen salma ve soğurma reaksiyonlarından sonra gerçekleştirilen reaksiyonlar daha yavaş bir şekilde ilerlemektedir.

Kinetik ölçümlerden elde edilen sonuçlardan faydalanılarak yapılabilecek bir başka çalışma ise malzemenin hidrojen soğurma ve salma reaksiyonlarının hızını sınırlayan adımın bulunmasıdır. Bu adım, malzemenin soğurma ve salma eğrilerinin, katı hal reaksiyonları için belirlenen modellerin matematiksel fonksiyonları ile karşılaştırılarak belirlenebilir. Yapılan karşılaştırmalar sonucunda katalizör katkılı örneğin hidrojen salma eğrisi Ginstling-Brounshtein difüzyon modeli ile, katkısız örneğin salım eğrisi ise Jander difüzyon modeli ile uyumlu çıktı. Buna karşılık katalizör katkılı örneğin soğurma eğrisinin 3 boyutlu daralan hacim, katkısız örneğin soğurma eğrisinin ise 2 boyutlu daralan hacim modeli ile uyumlu olduğu bulundu. Buna göre hem katkılı hem katkısız örneklerin hidrojen salma reaksiyon hızını belirleyen süreç atomların reaksiyon sonucu oluşan yapı içinde difüz ettikleri süreçtir. Bu modele göre iki farklı yapı birbirleriyle katı hal reaksiyonuna girerler ve iki yapının arasında ürün arayüzeyi oluşmaya başlar. Yapılar arasında oluşan bu ürün arayüzeyi içinde atomlar daha yavaş hareket etmektedir. Başlangıçtaki iki yapı içindeki atomlar reaksiyona girmek için bu arayüzeyde ilerlemek zorundadırlar ve bu durum reaksiyon oluşumunu yavaşlatmaktadır. Reaksiyon ilerledikçe arayüzeyin kalınlığı daha da artmakta ve yapıdaki atomların reaksiyona girmek için difüz ettikleri süre de bu nedenle artmaktadır. Bu nedenle de reaksiyon yavaşlamaktadır. $Mg(NH_2)_2$ ile LiH arasında oluşan reaksiyon ile hidrojen salımının gerçekleşme hızının, katı hal içindeki difüzyon hızı ile belirlenmesi beklenen bir durumdur. Kesim 2.10'da da açıklandığı gibi bir amit ile bir hidrit yapının katı hal reaksiyonuna girmesi sonucu imit fazda bir ürün oluşur ve bununla beraber hidrojen salımı gerçekleşir. İyonların tepkime esnasında oluşan imit arayüzeyde ilerleme hızı başlangıç malzemelerindeki

hızlarına oranla daha düşük olduğundan ve imit yüzey giderek kalınlaştığından bu süreç reaksiyonun hızını yavaşlatır ve hızı sınırlayıcı adım olur. Katalizörlü örneğin soğurma reaksiyonunun uyum içinde olduğu 3 boyutlu daralan hacim ve katalizörsüz örneğin soğurma reaksiyonunun uyum gösterdiği 2 boyutlu daralan hacim modellerinde ise reaksiyon hızını belirleyen süreç ürün fazının oluştuğu süreçtir. Bu modele göre reaksiyonda oluşacak olan ürün fazı önce yapının yüzeyinde çekirdeklenmeye başlar. Daha sonra yeni fazın oluşumu yapının içine doğru sabit hızla devam eder. Oluşan yeni faz silindirik bir şekilde büyüyorsa bu durum 2 boyutlu, küresel yada kübik bir şekilde büyüyorsa bu durum 3 boyutlu model ile açıklanmaktadır.

Yapılan çalışmadan elde edilen sonuçlara bakıldığında aynı koşullarda hazırlanmış $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$ katkılı $\text{LiNH}_2/\text{MgH}_2$ karışımının, katkısız karışıma göre daha düşük sıcaklıklarda hidrojen salma reaksiyonunu gerçekleştirdiği gözlemlendi. Bununla beraber yine katkılı karışımın, katkısız karışıma oranla hidrojen soğurma ve salma reaksiyonlarını daha hızlı bir şekilde gerçekleştirdiği belirlendi. Hidrojenin pratik uygulamalarda kullanılmak üzere, katı fazda depolanabilmesi için önemli adaylardan biri olan bu karışım malzemenin özelliklerinin katalizör katkısı ile daha da iyileştirilebileceğini belirlemek, bu konuda elde edilmiş önemli bir gelişmedir.

KAYNAKLAR DİZİNİ

- Agresti, F., 2010, Hydrogen Storage in Metal and Complex Hydrides: from Possible Niche Applications towards Promising High Performance Systems, PhD. Thesis, Department of Mechanical Engineering, University of Padova
- Altın, V., 2002, Ocak, Enerji, Yeni Ufuklara, Bilim ve Teknik.
- Altın, V., 2007, Ocak, Enerji Dosyamız, Yeni Ufuklara, Bilim ve Teknik.
- Araujo, C., M., G., 2008, Hydrogen Storage Materials, Design, Catalysis, Thermodynamics, Structure and Optics, PhD. Thesis, Faculty of Science and Technology, Uppsala University
- Asakuma, Y., Miyauchi, S., Yamamoto, T., Aoki, H., Miura, T., 2003, Numerical analysis of absorbing and desorbing mechanism for the metal hydride by homogenization method, International Journal of Hydrogen Energy 28, 529 – 536
- Barison, S., Agresti, F, Lo Russo, S., Maddalena, A., Palade, P., Principi, G., Torzo, G., 2008, A study of the $\text{LiNH}_2\text{-MgH}_2$ system for solid state hydrogen storage, Journal of Alloys and Compounds, 459, 343–347
- Barkhordarian, G., Klassen, T., Bormann, R., 2006, Kinetic investigation of the effect of milling time on the hydrogen sorption reaction of magnesium catalyzed with different Nb_2O_5 contents, Journal of Alloys and Compounds, 407, 249–255
- Berube, V., Radtke, G., Dresselhaus, M., Chen, G., 2007, Size Effects on the Hydrogen Storage Properties of Nanostructured Metal Hydrides: A Review, International Journal of Energy Research, 31,637–663
- BP, 2012, BP Statistical Review of World Energy, London.
- Chen, P., Xiong, Z., Luo, J., Lin, J., Tan, K.L., 2002, Interaction of hydrogen with metal nitrides and imides, Nature 420, 302-304
- Chen, P., Xiong, Z., Luo, J., Lin, J., Tan, K.L., 2003, Interaction between Lithium Amide and Lithium Hydride, The Journal of Physical Chemistry B, 107, 10967-10970
- Chen, P., Xiong, Z., Yang, L., Wu, G., Luo, W., 2006, Mechanistic Investigations on the Heterogeneous Solid-State Reaction of Magnesium Amides and Lithium Hydrides, The Journal of Physical Chemistry B, 110, 14221-14225
- Chicinas, I., 2006, Soft magnetic nanocrystalline powders produced by mechanical alloying routes, Journal of Optoelectronics and Advanced Materials, Vol. 8, No. 2, 439 - 448
- Cullity, B.D. and Stock, S.R., 2001, Elements of X-Ray Diffraction, Prentice Hall

- Durak, G., 2010, CoMnGe_{1-x}Ga_x Sistemlerinin $0 \leq x \leq 0.1$ Bileşikleri İçin Yapısal, Isısal, Manyetik ve Manyetokalorik Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara
- Escobar, D., 2007, Investigation of ZrNi, ZrMn₂ and Zn(BH₄)₂ metal/complex hydrides for hydrogen storage, Master of Science Thesis, College of Engineering, University of South Florida
- Farndon, J., 2000, The Elements Hydrogen, Benchmark Books Marshall Cavendish Corporation, New York
- Garcia-Martinez, J., 2010, Nanotechnology for the Energy Challenge, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim
- Gross, K.J., Carrington, R.K., Barcelo, S., Karkamkar, A., Purewal, Ma, S., Zhou, H-C., Dantzer, P., Ott, K., Burrell, T., Semeslberger, T., Pivak, Y., Dam, B., Chandra, D., and Parilla, P., 2011, Recommended Best Practices for the Characterization of Storage Properties of Hydrogen Storage Materials, V3-5 U.S. D.O.E. Hydrogen Program
- Hazrati, E., Brocks, G., Buurman, B., Groot, R.A., Wijs, G.A., 2011, Intrinsic defects and dopants in LiNH₂: a first-principles study, Physical Chemistry Chemical Physics, 13, 6043-6052
- Hirscher, M., 2010, Handbook of Hydrogen Storage: New Materials for Future Energy Storage, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim
- Hu, J., Fichtner, M., Chen, P., 2008, Investigation on the Properties of the Mixture Consisting of Mg(NH₂)₂, LiH, and LiBH₄ as a Hydrogen Storage Material, Chemistry of Materials, 20, 7089-7094
- Hu, J., Fichtner, M., 2009, Formation and Stability of Ternary Imides in the Li-Mg-N-H Hydrogen Storage System, Chemistry of Materials, 21, 3485–3490
- Hu, J., Weidner, E., Hoelzel, M., Fichtner, M., 2010, Functions of LiBH₄ in the hydrogen sorption reactions of the 2LiH–Mg(NH₂)₂ system, Dalton Transactions, 39, 9100–9107
- Hu, J., Röhm, E., Fichtner, M., 2011, Feasibility and performance of the mixture of MgH₂ and LiNH₂ (1:1) as a hydrogen-storage material, Acta Materialia, 59, 14, 5821–5831
- Jain, I.P., Jain, P., Jain, A., 2010, Novel Hydrogen Storage Materials: A Review of Lightweight Complex Hydrides, Journal of Alloys and Compounds, 503, 303-339
- Jang, M., 2011, Nanostructured Complex Hydride Systems for Solid State Hydrogen Storage, PhD. Thesis, University of Waterloo
- Kruse, B., Grinna S., Buch C., 2002, Hydrogen-Status og Muligneter, Bellona Report , Bellona Rapport Nr.6

- Leon, A., 2008, Hydrogen Technology Mobile and Portable Applications, Springer, Verlag Berlin Heidelberg
- Lohstroh, W., Fichtner, M., 2007, Reaction steps in the Li–Mg–N–H hydrogen storage system, *Journal of Alloys and Compounds*, 446–447, 332–335
- Luo, W., 2004, (LiNH₂–MgH₂): a viable hydrogen storage system, *Journal of Alloys and Compounds* 381, 284–287
- Luo, W., Rönnebro, E., 2005, Towards a viable hydrogen storage system for transportation application, *Journal of Alloys and Compounds*, 404–406, 392–395
- Luo, W., Sickafoose, S., 2006, Thermodynamic and structural characterization of the Mg–Li–N–H hydrogen storage system, *Journal of Alloys and Compounds*, 407, 274–281
- Luther, W., 2008, Application of Nano-technologies in the Energy Sector, Volume 9 of the Series Aktionslinie Hessen-Nanotech of the Hessian Ministry of Economy, Transport, Urban and Regional Development, Wiesbaden
- Ma, Z., 2008. First-Principles Study of Hydrogen Storage Materials, PhD. Thesis, Georgia Institute of Technology
- Mao, J., 2011, Light Metal Hydrides for Reversible Hydrogen Storage Applications, PhD. Thesis, Institute for Superconducting & Electronic Materials, Faculty of Engineering, University of Wollongong
- Markmaitree, T., Osborn, W., Shaw, L.L., 2008, Comparisons between MgH₂- and LiH-containing systems for hydrogen storage applications, *International Journal of Hydrogen Energy*, 33, 3915-3924
- Meng, L., 2011, Improved Hydrogen Sorption Kinetics in Wet Ball Milled Mg Hydrides, Forschungszentrum Jülich GmbH, Jülich
- Mitchell, P.C.H, Ramirez-Cuesta, A.J., Parker, S.F., Tomkinson, J., Thompsett, D., 2003, Hydrogen Spillover on Carbon-Supported Metal Catalysts Studied by Inelastic Neutron Scattering. Surface Vibrational States and Hydrogen Riding Modes, *The Journal of Physical Chemistry B*, 107, 6838-6845
- Navick, X.F., Carty, M., Chapellier, M., Chardin, G., Goldbach, C., Granelli, R., Herve, S., Karolak, M., Nollez, G., Nizery, F., Riccio, C., Starzynski, P., Villar, V., 2004, Fabrication of ultra-low radioactivity detector holders for Edelweiss-II, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 520, 1–3, 189–192
- Nayebossadri, S., 2011, Kinetic rate-limiting steps in dehydrogenation of Li–N–H and Li–Mg–N–H systems – Effects of elemental Si and Al, *International Journal of Hydrogen Energy*, 36, 8335-8343
- Need Project, 2011, Elementary Energy Infoobook, 1.800.875.5029, Manassas

- Niemann, M. U., Srinivasan, S. S., Phani, A. R., Kumar, A., Goswami, D. Y., Stefanakos, E. K., 2008, Nanomaterials for Hydrogen Storage Applications: A Review, Hindawi Publishing Corporation Journal of Nanomaterials, Volume 2008, Article ID 950967, 9 p
- Orimo, S., Nakamori, Y., Kitahara, G., Miwa, K., Ohba, N., Noritake, T., Towata, S., 2004, Destabilization and enhanced dehydriding reaction of LiNH_2 : An electronic structure viewpoint, Applied Physics A., 79, 1765–1767
- Pagliaro, M., 2010, Nano-Age-How Nanotechnology Changes our Future. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim
- PMSEIC, 2005, Nanotechnology, Enabling Technologies for Australian Innovative Industries, Prime Minister's Science, Engineering and Innovation Council, Australia
- Pottmaier, D., Dolci, F., Orlova, M., Vaughan, G., Fichtner, M., Lohstroh, W., Baricco, M., 2010, Hydrogen release and structural transformations in LiNH_2 – MgH_2 systems, Journal of Alloys and Compounds 509S, S719– S723
- Ranjbar, A., 2010, Effects of Catalysts on Hydrogen Storage Properties of MgH_2 , PhD. Thesis, University of Wollongong, Institute for Superconducting and Electronic Materials
- Ratner, M. and Ratner, D., 2002, Nanotechnology: A Gentle Introduction to the Next Big Idea, Prentice Hall, New Jersey
- Shahi, R., R., Yadav, T.P., Shaz, M.A., Srivastava, O.N., 2008, Effects of mechanical milling on desorption kinetics and phase transformation of $\text{LiNH}_2/\text{MgH}_2$ mixture, International Journal of Hydrogen Energy, 33, 6188–6194
- Song, Y., Yang, R., 2009, Decomposition mechanism of magnesium amide $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2$, International Journal of Hydrogen Energy 34, 3778–3783
- Suryanarayana, C., 2004, Mechanical Alloying and Milling, Marcel Dekker, New York
- Thomas, K.M., 2007, Hydrogen adsorption and storage on porous materials, Catalysis Today 120, 389–398
- Thomas, S. and Zalbowitz, M., 2005, Fuel Cells Green Power, Los Alamos National Laboratory, Los Alamos, New Mexico
- University of Washington, 2004, Energy notes: Energy in Natural Processes and Human Consumption, Some Numbers, Washington
- U.S. Energy Information and Administration, 2012, Energy Sources, <http://www.eia.gov/kids/energy.cfm?page=2>
- USDOE, 2009, Targets for Onboard Hydrogen Storage Systems for Light-Duty Vehicles

- USDOE, 2010, Hydrogen Fuel Cells, U.S. Department of Energy Fuel Cell Technologies Program Fact Sheets
- Ünsal, T., 2009, FePt Nanoparçacıkların Kimyasal Yöntem ile Sentezlenmesi ve Magnetik Özelliklerinin Belirlenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara
- Vajo, J. J., Mertens, F., Ahn, C.C., Bowman, R. C., Fultz, B., 2004, Journal of Physical Chemistry B, 108, 13977-13983
- Varin, R.A., Czujko, T., Wronski, Z.S., 2009, Nanomaterials for Solid State Hydrogen Storage, Springer Science+Business Media, New York
- Wagemans, R., 2006, Magnesium for Hydrogen Storage From Micrometer to Nanometer, PhD. Thesis, Utrecht University
- Xiong, Z., Wu, G., Hu, J., Chen, P., 2004, Ternary imides for hydrogen storage, Advanced Materials, 16, No. 17, 1522-1525
- Xiong, Z., Hu, J., Wu, G., Chen, P., Luo, W., Gross, K., Wang, J., 2005, Thermodynamic and kinetic investigations of the hydrogen storage in the Li-Mg-N-H system, Journal of Alloys and Compounds, 398, 235-239
- Yang, J., Sudik, A., Wolverton, C., 2007, Activation of hydrogen storage materials in the Li-Mg-N-H system: Effect on storage properties, Journal of Alloys and Compounds, 430, 334-338
- Zaluska, A., Zaluski, L., Ström-Olsen, J.O., 2001, Structure, Catalysis and Atomic Reactions on the Nano-Scale: A Systematic Approach to Metal Hydrides for Hydrogen Storage, Applied Physics A, 72, 157-165
- Zaluski, L., Zaluska, A., Ström-Olsen, J.O., 1997, Journal of Alloys and Compounds, 253-254, 70-79
- Zhong, W., Li, B., Maguire, R., Dang, V., Shatkin, J., Gross, G., Richey, M., 2012, Nanoscience and Nanomaterials, Synthesis, Manufacturing and Industry Impacts, Destech Publications, Pennsylvania
- Züttel, A., 2004, Hydrogen Storage Methods and Materials, University of Fribourg, Physics Department, Pérolles, CH-1700 Fribourg, Switzerland
- Züttel, A., Borgschulte, A., Schlapbach, L., 2008, Hydrogen as a Future Energy Carrier, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Serkan Akansel

Doğum Yeri : Ankara

Doğum Yılı : 1983

Medeni Hali : Bekar

Eğitim ve Akademik Durumu :

Lise : Milli Piyango Anadolu Lisesi 1998-2001

Lisans: Hacettepe Üniversitesi Fizik Mühendisliği Bölümü 2003-2009

Yabancı Dil: İngilizce

